

Dr. Dominic Wittmer¹
Martin Erren¹
Christoph Lauwigi²
Michael Ritthoff¹
Christoph Dressler²

¹ Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH

² Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg

Umweltrelevante metallische Rohstoffe

Meilensteinbericht des Arbeitsschrittes 2.1 des Projekts
„Materialeffizienz und Ressourcenschonung“ (MaRess)

Teil 2: Untersuchungen zu ausgewählten Metallen:
Gallium, Gold, Indium, Mangan, Nickel,
Palladium, Silber, Titan, Zink, Zinn



Kontakt zu den Autor(inn)en:

Dominic Wittmer

Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH
Döppersberg 19, 42103 Wuppertal

Tel.: +49 (0) 202 2492 -181, Fax: -138
Mail: dominic.wittmer@wupperinst.org

„Materialeffizienz und Ressourcenschonung“ (MaRes) – Projekt im Auftrag des BMU I UBA

Projektlaufzeit: 07/2007 – 12/2010

Projektleitung:

Dr. Kora Kristof / Prof. Dr. Peter Hennicke

Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH
42103 Wuppertal, Döppersberg 19

Tel.: +49 (0) 202 2492 -183 / -136, Fax: -198 / -145
Mail: kora.kristof@wupperinst.org
peter.hennicke@wupperinst.org

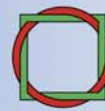
© Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH

Weitere Informationen zum Projekt

„Materialeffizienz und Ressourcenschonung“ (MaRes)
finden Sie unter **www.ressourcen.wupperinst.org**

Gefördert wird das Vorhaben im Rahmen des UFOPLAN
durch das BMU und das UBA, Förderkennzeichen: 3707 93 300

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung
liegt bei den Autor(inn)en.



Wuppertal Institut
für Klima, Umwelt, Energie
GmbH

Wuppertal Institut in Kooperation mit

BASF
Borderstep
CSCP
Daimler
demea – VDI / VDE-IT
ECN
EFA NRW
FhG IAO
FhG UMSICHT
FU Berlin
GoYa!
GWS
Hochschule Pforzheim
IFEU
Institut für Verbraucherjournalismus
IÖW
IZT
MediaCompany
Ökopol
RWTH Aachen
SRH Hochschule Calw
Stiftung Warentest
ThyssenKrupp
Trifolium
TU Berlin
TU Darmstadt
TU Dresden
Universität Kassel
Universität Lüneburg
ZEW



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

**Umwelt
Bundes
Amt** 
Für Mensch und Umwelt

0. Vorbemerkungen

0.1. Rahmen der Untersuchungen

Der Abschlussbericht zum Arbeitsschritt „Umweltrelevante metallische Rohstoffe“, der im Rahmen des Projektes „Materialeffizienz und Ressourcenschonung“ (MaRess)¹ erarbeitet wurde, ist in zwei Teile gegliedert:

- Der Hauptbericht (Teil I) ist das Kerndokument, der das generelle Vorgehen beschreibt, die Metallauswahl dokumentiert und die Gesamtergebnisse darstellt.
- Der Bericht zu den Untersuchungen ausgewählter umweltrelevanter Metalle umfasst die Ergebnisse von zehn inhaltlich eigenständigen Einzeluntersuchungen (der vorliegende Teil II). Ergebnisse, die über die Ebene der einzelnen Metalle hinausgehen, sind im Hauptbericht zusammengefasst.

Der Gegenstand, die Ziele und das generelle Vorgehen sind im Hauptbericht dargestellt. Ebenso sind zentrale Informationen wie die Erläuterung der Gesamtstruktur des Abschlussberichtes, das Abkürzungsverzeichnis, das Glossar sowie der Anhang im Hauptbericht platziert. Das Literaturverzeichnis hingegen ist aufgeteilt auf den Hauptbericht und die jeweiligen Metalluntersuchungen.

0.2. Ziel der Untersuchungen

Das Hauptziel der vertiefenden Untersuchungen der Metalle ist die Bereitstellung geeigneter Informationen über den Ist-Zustand der Umweltbelastungen und Materialverluste entlang den Lebenszyklen der Metalle, um Grundlagen für eine Analyse des Handlungsbedarfs und der Handlungsoptionen in Bezug auf metallische Stoffströme bereitzustellen. Ausführlichere Informationen auch zu den generellen Zielen des Arbeitsschrittes AS2.1 (gesamt) sind in Kap. 1.2 des Hauptberichts aufgeführt.

¹ Umweltforschungsplan des Bundesumweltministeriums, FKZ 3707 93 300

0.3. Struktur der Untersuchung

Die zehn vertiefende Untersuchungen zu den Metallen Gallium, Gold, Indium, Mangan, Nickel, Palladium, Silber, Titan, Zink, Zinn sind eigenständige Dokumente, die der folgenden gemeinsamen Struktur folgen:

Einleitung

In der Einleitung wird die *Relevanz* des Metalls hinsichtlich der Fragestellung dargestellt und dabei ausgewählte Problemfelder umrissen. Unter *Charakteristika* wird das technische Profil und das natürliche Vorkommen des Metalls beschrieben. Ebenso werden allgemeine Aussagen zur Umwelt- und Humantoxizität aufgeführt. Schließlich wird ein Überblick über die diversen *Anwendungsbereiche* gegeben, die sich aus den obengenannten Eigenschaften ergeben.

Umweltbelastungen und Materialverluste

In diesem Kapitel werden die Prozesse entlang des Lebenszyklus beschrieben und die zugehörigen Umweltbelastungen und Materialverlusten aufgeführt (in der Regel in absoluten Zahlen). Die Prozesse sind (Me=Metall): Abbau, Aufbereitung, Verarbeitung/Raffination/Produktion/Produktion Me-haltiger Produkte, Nutzung (Me-haltiger Produkte), Recycling (von Me), Me in die Deponien, Me in die Umwelt und andere Senken. Für eine ausführlichere Beschreibung siehe Kap. 5.2.2 im Abschlussbericht/Teil 1.

Für die untersuchten Prozesse werden die jeweils identifizierten Umweltbelastungen und Materialverluste tabellarisch zusammengefasst.

Fazit

Jeder Teilbericht schließt mit einem Fazit zu den Untersuchungen des jeweiligen Metalls. Das Fazit bietet Platz, um Charakteristika zusammenzufassen oder in Kürze zu diskutieren.

I. Gallium

Michael Ritthoff,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

I.1. Einleitung

I.1.1. Relevanz

Gallium ist ein Element, das für mehrere Zukunftstechnologien von erheblicher Bedeutung ist. Galliumarsenid (GaAs) und Galliumnitrid (GaN) kommen sowohl in der Photovoltaik, als auch in Leuchtdioden (LED) zur Anwendung. Ein zusätzlicher Bedarf an Gallium entsteht durch den Einsatz von Galliumarsenid als Halbleiter in integrierten Schaltungen (engl.: *integrated circuits* / IC), insbesondere von Mobiltelefonen. Gallium steht damit in einem starken Wettbewerb zu Silizium. Im Gegensatz zu Silizium ist Gallium jedoch nur begrenzt verfügbar.

Die derzeit einzige ökonomisch verfügbare Rohstoffquelle des Galliums sind Laugen des Bayer-Verfahrens zur Aluminiumoxidherstellung, in denen in Abhängigkeit vom Mineralbestand des Aluminiumerzes Bauxit und der Prozessbedingungen bei der Gewinnung unterschiedliche Galliumkonzentrationen auftreten. Damit hängt die Verfügbarkeit von Gallium unmittelbar von der Aluminiumoxid- und der Aluminiumproduktion ab.

I.1.2. Charakteristika

Gallium gehört mit einer Konzentration von 0,0016 % in der Erdkruste zu den relativ seltenen Elementen (Greber 1999). Für Gallium bzw. Galliumverbindungen wird für die nächsten Jahre insbesondere durch die Optoelektronik eine starke Nachfragesteigerung erwartet (Angerer et al. 2009).

Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Gallium wurde bisher noch nicht detailliert analysiert, doch erste Abschätzungen gehen von Werten um 6 t/t Gallium aus (Bringezu 2000).

Gallium

Gallium ist ein silberweißes Metall mit einem Schmelzpunkt von 29,78 °C und einem Siedepunkt von 2.403 °C. Die Dichte festen Galliums beträgt 5,904 g/cm³ bei 24,6 °C, die Dichte flüssigen Galliums 6,095 g/cm³ bei 29,8 °C. Gallium ist ein Halbleiter, es bildet leicht mit Aluminium Legierungen von sehr geringer Festigkeit und löst sich gut in konzentrierter Natronlauge (Greber 1999). Beim Transport von Gallium sind besondere Sicherheitsmaßnahmen zu ergreifen die verhindern, dass flüssiges Gallium in Kontakt mit Aluminium kommt, da hierbei durch die Bildung von Legierungen mit sehr geringer Festigkeit strukturelle Schäden an den Transportmitteln – etwa Flugzeugen – entstehen können.

Gallium wirkt ätzend und reizend auf Haut und Schleimhäute (Greber 1999, Alfa Aesar 2009). Die letale Dosis liegt für Gallium bei ca. 50 mg/kg Körpergewicht. Aufgrund der geringen Produktions- und Verwendungsmengen sowie des begrenzten und gut ausgebildeten Personenkreises der mit Gallium arbeitet, sind Vergiftungen durch Gallium jedoch ausgesprochen unwahrscheinlich¹. Es sind keine Vergiftungen durch industrielle Exposition beschrieben, neuere Untersuchungen liegen nicht vor (Greber 1999).

Metallisches Gallium hat fast keine technische Anwendung, es ist jedoch Ausgangsstoff für technisch genutzte Galliumverbindungen, die im Folgenden erläutert werden.

Galliumarsenid

Galliumarsenid (GaAs) ist eine dunkelgraue Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 1.238 °C und einer Dichte von 5,31 g/cm³. Galliumarsenid reizt Haut und Schleimhäute und ist nachweislich humankarzinogen. Es ist sehr giftig für Fische (Wassergefährdungsklasse 3) (Alfa Aesar 2008a). Es ist die in technischen Anwendungen am häufigsten eingesetzte Galliumverbindung und wird als Halbleiter in integrierten Schaltkreisen (IC), in der Photovoltaik und in LED eingesetzt.

Gallium(III)nitrid

Gallium(III)nitrid (GaN) ist ein gelber Verbindungshalbleiter. Es sublimiert bei 800 °C und hat eine Dichte von 6,1 g/cm³. Galliumnitrid reizt Augen und Schleimhäute, eine Sensibilisierung² durch Hautkontakt ist möglich (Alfa Aesar 2009). Galliumnitrid wird insbesondere als Halbleiter in Leuchtdioden eingesetzt.

¹ Toxikologisch weitaus bedenklicher sind Stoffe die zusammen mit Gallium bei der Herstellung von Verbindungshalbleitern eingesetzt werden. Die hierbei eingesetzten Stoffe Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff sind hochtoxisch. Aufgrund ihres starken Geruchs nach Knoblauch bereits unterhalb der Gefährdungsschwelle können sie jedoch leicht wahrgenommen werden und Vergiftungen leicht verhindert werden.

² Fehlgeleitete spezifische Immunreaktion nach einem Erstkontakt. Es kann bei einem Zweitkontakt zu einer allergischen Reaktion kommen, z.B. Kontaktekzem.

Galliumphosphid

Galliumphosphid (GaP) ist ein helloranger Verbindungshalbleiter, es hat einen Schmelzpunkt von 1.348 °C und eine Dichte von 4,1 g/cm³. Galliumphosphid reizt Haut und Schleimhäute, die letale Dosis LD₅₀³ liegt bei 8.000 mg/kg (Alfa Aesar 2008b). Galliumphosphid wird vor allem als Halbleiter in LED eingesetzt.

I.1.3. Anwendungsbereiche

Die Produktion von primärem Gallium wurde vom *United States Geological Survey* (USGS) für das Jahr 2000 auf ca. 100 t geschätzt, für das Jahr 2008 auf 95 t (USGS 2001, USGS 2009).

In den Vereinigten Staaten werden Gallium und Galliumverbindungen vor allem in IC (ca. 63 %), Optoelektronik (Laserdioden, LED, Sensoren) (ca. 22 %) sowie Forschung und Entwicklung (ca. 15 %) eingesetzt (USGS 2005, NRC 2008) (Abb. I-1). Trotz des Booms in der Optoelektronik ist nicht davon auszugehen, dass der verstärkte Einsatz alleine in diesem Bereich kurzfristig zu einer bedeutenden Steigerung der Gesamtnachfrage nach Gallium kommen wird. Der Galliumbedarf für einzelne LED ist sehr gering: Ein Kilogramm Gallium ist ausreichend für die Herstellung von 500.000 LED (Kerny 1989).

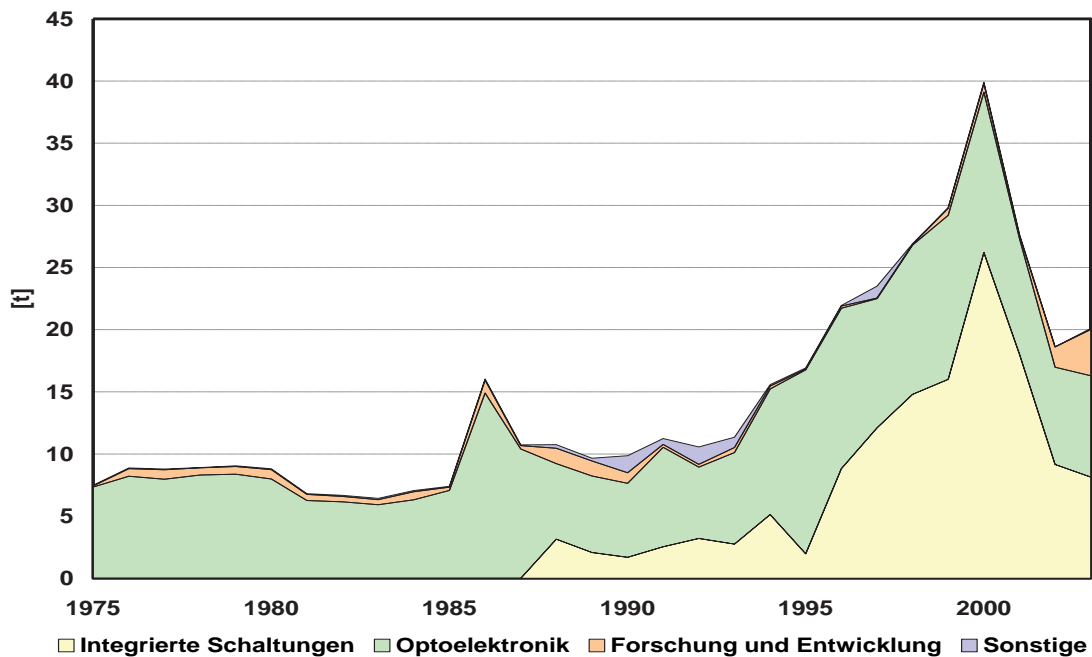
Gallium wird ganz überwiegend in den Verbindungshalbleitern Galliumarsenid und Galliumnitrid eingesetzt, wobei Galliumarsenid stark dominiert (Anteil in den Vereinigten Staaten an der gesamten Galliumverwendung 95 %). Galliumarsenid wird in der Optoelektronik in Laserdioden, Leuchtdioden, Photodetektoren und Solarzellen sowie bei der Herstellung von IC eingesetzt (vgl. Abb. I-2). Die prozentuale Verteilung von Galliumarsenid auf verschiedene Anwendungen beläuft sich in den Vereinigten Staaten auf 65 % in IC, 29 % in der Optoelektronik und 6 % in Forschung⁴, Entwicklung und sonstigen Anwendungen (Jaskula 2009b). Galliumnitrid wird insbesondere in LED eingesetzt, Produktions- und Verwendungsdaten hierzu sind nicht verfügbar.

Genaue Angaben zur Galliumverwendung in Deutschland oder Europa liegen nicht vor. Aufgrund der begrenzten Anzahl möglicher Einsatzbereiche (IC und Optoelektronik) wird davon ausgegangen, dass die Verteilung bei der Verwendung ähnlich wie in den Vereinigten Staaten ist. Die Verwendung in IC ist eher rückläufig, die Verwendung in der Optoelektronik eher zunehmend (vgl. Abb. I-1).

³ Der LD₅₀-Wert gibt die Konzentration an, bei der eine Stoffkonzentration bei der Hälfte der Menschen tödlich ist. Sie wird auf Kilogramm Körpergewicht bezogen.

⁴ Für das Gallium Neutrino Observatory, Grand Sasso, Italien, wurden insgesamt 30 t Gallium benötigt (www.lngs.infn.it). Der Anteil der Forschung am Galliumbedarf war daher zeitweilig deutlich höher.

Abb. I-1: Anwendungsbereiche von Gallium in den Vereinigten Staaten im Zeitraum 1975-2005



Quelle: USGS (2005)

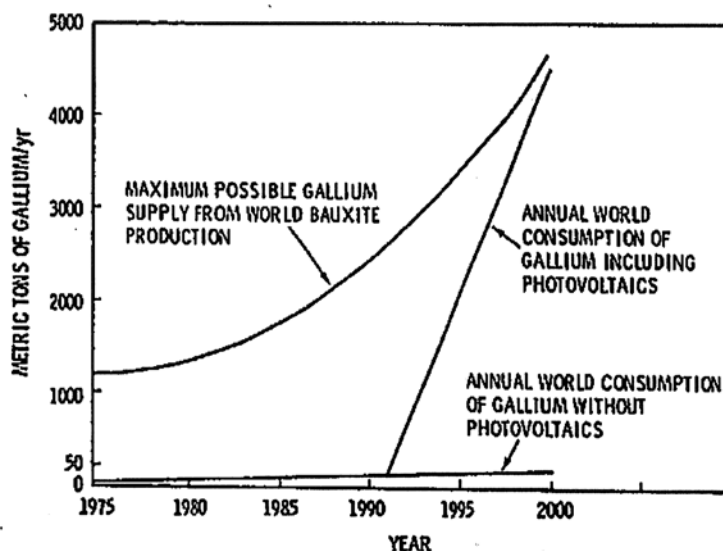
Die vielfach diskutierte Anwendung von Gallium in der Photovoltaik hat bisher keine Relevanz erreicht. Das liegt jedoch nicht an einer mangelnden Verfügbarkeit von Gallium, denn die Produktionskapazitäten für Gallium werden gegenwärtig nicht vollständig ausgenutzt. Seit einiger Zeit wird jedoch wieder verstärkt der (mögliche) Bedarf an Gallium für die Anwendungen der Photovoltaik diskutiert (z.B. Angerer et al. 2009).

Box 1: Gallium in der Photovoltaik

Diskussionen über eine steigende Nachfrage nach Gallium sind nicht neu, sondern gab es bereits in den 1980er Jahren. Für den Zeitraum zwischen 1983 und 2000 wurde in einer Studie von einer jährlichen Nachfragesteigerung nach Gallium von 5-10 % ausgegangen (Wardell / Davidson 1987).

Andere Einschätzungen gingen noch deutlich weiter und erwarteten zwischen 1991 und 2000 alleine für die Photovoltaik einen Bedarf an Gallium von über 25.300 t, davon sollten alleine im Jahr 2000 rund 4.500 t benötigt werden (Lloyd / Long 1980). Nach diesen Einschätzungen sollte die zukünftige Nachfrage nach Gallium überwiegend von der Photovoltaik getrieben werden (Lloyd / Long 1980).

Abb. I-2: Abschätzung der maximal möglichen Galliumproduktion aus Bauxit, erwarteter jährlicher Einsatz von Gallium getrennt nach Photovoltaik und andere Anwendungen als Photovoltaik



Quelle: Lloyd und Long (1980)

Diese prognostizierte Nachfragesteigerung ist nicht eingetreten, obwohl Dünnschicht-Photovoltaik, die teils auf Gallium basiert, gegenüber herkömmlicher Photovoltaik (Dickschicht-Photovoltaik), die auf Silizium basiert, bei großen Photovoltaikanlagen eine höhere Rentabilität aufweist. Ein wichtiger Grund für die geringe Nachfrage nach Gallium dürften die relativ hohen Kosten der Gewinnung sein (vgl. Box 2), die auch durch bessere Eigenschaften gegenüber anderen Materialien nicht kompensiert werden können.

I.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

I.2.1. Abbau

Gallium wird derzeit ausschließlich⁵ als Nebenprodukt bei der Aluminiumoxidgewinnung im Bayer-Verfahren gewonnen (Jaskula 2009, Greber 1999). Die Herstellung von Aluminiumoxid erfordert den Abbau von Bauxit, was mit einer Landschaftsveränderung durch Flächeninanspruchnahme (Extraktion, Abfälle) verbunden ist.

Der Galliumgehalt der Lösungen im Bayer-Verfahren hängt von den Extraktionsbedingungen und dem Galliumgehalt im Bauxit ab (0,003-0,008 %, nach Angaben des U. S. Geological Survey durchschnittlich 0,005 %) (Greber 1999). Die Lösungen aus dem Bayer-Verfahren enthalten pro Liter durchschnittlich 80 g Aluminiumoxid, 160 g Natriumoxid und 0,1-0,3 g Gallium (Bautista 2003).

Böhmiteiche Bauxite benötigen höhere Extraktionstemperaturen, ihre Extraktion ist daher mit einem höheren Energieverbrauch verbunden. Aufgrund der höheren Prozesstemperaturen kommt es jedoch zu einer weitergehenden Lösung des Galliums, weshalb der Galliumgehalt dieser Lösungen höher ist (Greber 1999). Aufgrund des geringeren Energieverbrauchs werden derzeit jedoch böhmearme Bauxite bevorzugt.

Der große Vorteil der Gewinnung von Gallium aus Lösungen des Bayer-Verfahrens besteht darin, dass in diesen Lösungen das Gallium bereits gelöst vorliegt und daher „vergleichsweise einfach“ extrahiert werden kann.

Daneben existieren weitere mögliche Rohstoffe für die Galliumgewinnung. Die Nutzung von anderen Galliumrohstoffen neben Bauxit ist jedoch bisher nicht notwendig, da die derzeitige Produktionskapazität von Gallium nicht vollständig genutzt wird. Gegenüber einer Kapazität von ca. 184 t werden derzeit nur ca. 95 t Gallium pro Jahr hergestellt (USGS 2009), sodass eine Verdoppelung der Produktion aus den bestehenden Anlagen möglich wäre. Das unterstreicht ein derzeit relativ geringes ökonomisches Interesse an Gallium (Classen et al. 2009).

Alternativen zum Bayer-Verfahren

Die größten Vorräte an Gallium finden sich - neben aluminiumhaltigen Erzen - in Phosphaten und Kohle. Die Konzentrationen sind jedoch so gering, dass sich eine Gewinnung nicht lohnt. Das gilt auch für die Flugaschen aus Kohlekraftwerken (Greber 1999). Hinzu kommt, dass weder für Phosphate, noch für Flugaschen ein Prozess bekannt ist, in dem sich Gallium mit vergleichbar geringem Aufwand konzentrieren und extrahieren ließe wie bei den Lösungen des Bayer-Verfahrens. Daher ist nicht davon auszugehen, dass diese Rohstoffe in absehbarer Zeit Bedeutung für die Galliumge-

⁵ Die Mine von Apex (Vereinigte Staaten) ist die einzige jemals genutzte Mine zur Gewinnung von Gallium und Germanium als Hauptprodukt. Die Förderung wurde jedoch bereits in der Einfahrphase aus technischen und finanziellen Gründen eingestellt (Kerny 1989, Jaskula 2009b).

winnung erlangen (Katrak / Agarwal 1981). Da aus Flugaschen z. T. auch Germanium gewonnen werden kann, ist aus ökonomischer Sicht eine Nutzung von ihnen wahrscheinlicher als von Phosphaten; bisher gibt es jedoch auch hierbei keine technische Umsetzung.

Als weitere Option zur Galliumgewinnung werden sulfidische Erze (z. B. Zinksulfiderze) genannt. Eine Gewinnung aus diesen Erzen (Lloyd / Long 1980) soll mit nur vergleichsweise geringen Mehrkosten gegenüber der Gewinnung aus Bauxit (ca. 500 statt 400 \$/kg Gallium) verbunden sein (Katrak / Agarwal 1981), neuere Angaben hierzu sind nicht verfügbar. Laugung mit Säure kann zur Gewinnung von Gallium und Germanium aus Zinkerzrückständen eingesetzt werden. Dabei werden 400-1.600 lb.⁶) pro Tonne Rückstand eingesetzt. Die Extraktion erfolgt bei 80 °C (Wardell / Davidson 1987).

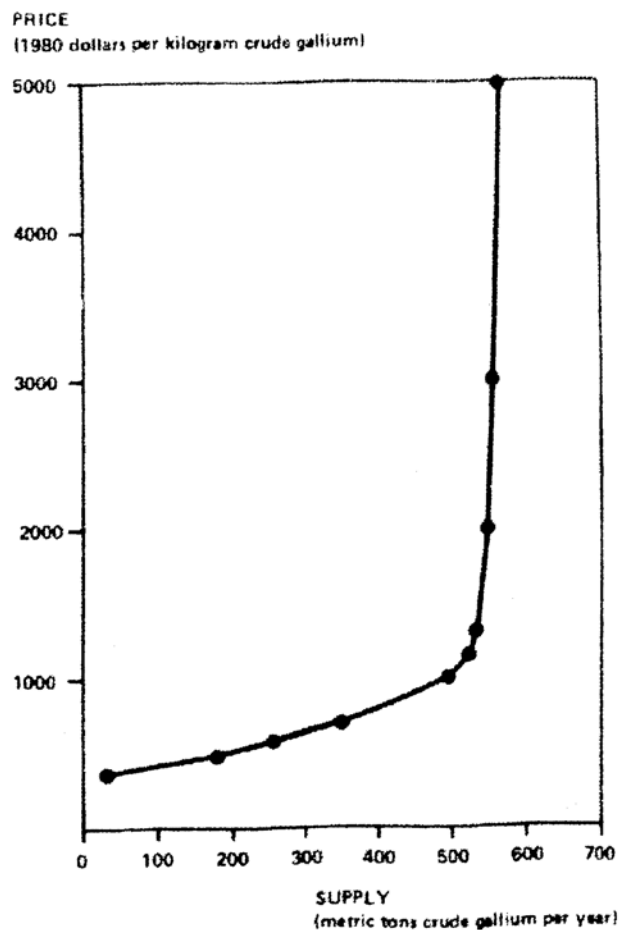
⁶ 1 lb. = 0,45359237 kg

Box 2: Kosten der Galliumgewinnung

Die Preise für Gallium hängen stark von den Ausgangsrohstoffen ab. Als Nebenprodukt der Aluminiumproduktion kann eine recht begrenzte Menge Gallium zu vergleichsweise niedrigen Kosten gewonnen werden. Bei größeren Mengen käme es jedoch aufgrund von anderen Ausgangsmaterialien und Gewinnungsprozessen schnell zu stark steigenden Kosten (vgl. Abb. I-3).

An diesem Zusammenhang hat sich bis heute grundsätzlich nichts geändert. Die Herstellungsprozesse nutzen die bereits in den 1980er Jahren genutzten Rohstoffe, weitere Verfahren konnten sich bisher nicht etablieren. Aktuellere Werte müssten freilich die veränderte Aluminiumproduktion und ihre Kosten berücksichtigen.

Abb. I-3: Abschätzung des Galliumpreises in Abhängigkeit vom Galliumangebot



Quelle: Lloyd und Long (1980)

Die Umweltbelastung und Materialverluste bei der Gewinnung von Gallium sind in Tab. I-1 zusammengefasst.

Tab I-1: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Gewinnung von Gallium

Erztypen	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Bauxit	Keine Allokation der Bauxitgewinnung auf Gallium vorgenommen.	Unvollständige Extraktion Menge nicht bekannt	
Germanit	Derzeit keine technische Umsetzung.	Derzeit keine technische Umsetzung. Menge nicht bekannt	
Kohle			
Phosphate			
Flugaschen			

I.2.2. Aufbereitung

Da Gallium heute nur als Nebenprodukt des Bayer-Verfahrens gewonnen wird, werden im Folgenden drei Verfahren zur Herstellung von Gallium aus den Laugen des Bayer-Verfahrens erläutert.

Komplexbildung

Hierbei wird die Eigenschaft eines Komplexbildners (Kelex-100⁷ oder Duolite CS-346) in Petroleum genutzt, Gallium zu extrahieren (vgl. Abb. I-4). Nachdem die meisten Verunreinigungen mit verdünnter Säure herausgelöst sind, wird das Gallium mit konzentrierter Säure extrahiert. Die Galliumkonzentration dieser Lösung wird durch Ionentauscher erhöht, bevor aus der konzentrierten Lösung das Gallium elektrolytisch abgetrennt wird. Obwohl bei diesem Verfahren ein großer Teil der Säuren zurückgewonnen wird, fallen dennoch beträchtliche Mengen an verunreinigter Säure an. Die Herstellung von Gallium über Komplexbildner erfolgt in Japan und Frankreich (Greber 1999). Aufgrund des temperaturabhängigen Reaktionsverlaufs wird die Extraktion statt mit 28 °C (dem Schmelzpunkt von Gallium) mit höheren Temperaturen zwischen 50 °C und 75 °C durchgeführt (Bautista 2003).

Elektrolytische Herstellung

Dieses Verfahren wird zunehmend durch das Verfahren der Komplexbildung ersetzt, doch wird es noch in einer Reihe von Produktionsstätten eingesetzt. Hierbei nutzt man die Eigenschaft des Galliums, mit Quecksilber ein Amalgam zu bilden. Aus diesem Amalgam kann das Gallium mit Natronlauge herausgelöst werden. Nachteilig an dem Verfahren ist, dass es (a) hohe Galliumgehalte in der Lösung von über 150 mg/l benötigt, die in modernen Anlagen, welche mit böhmitarmen Bauxiten arbeiten, nicht er-

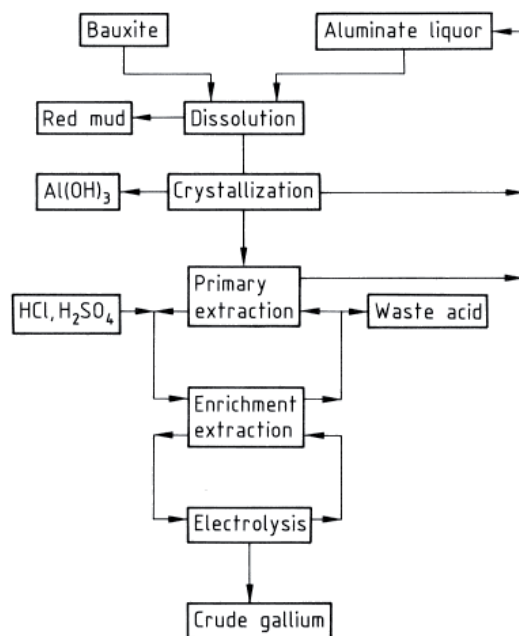
⁷ 7-(3,3,5,5-Tetramethyl-1-vinylhexyl)quinolin-8-ol; C₂₁H₂₉NO

reicht werden können, (b) sehr empfindlich gegenüber metallischen Verunreinigungen ist und (c) den Einsatz von Quecksilber erfordert. Aus diesen Gründen werden neue Anlagen für eine elektrolytische Herstellung von Gallium nicht mehr gebaut. Das Verfahren hat jedoch noch eine erhebliche Relevanz. Auch die Produktion von Gallium in Deutschland erfolgt noch nach diesem Verfahren.

Fraktionierte Ausfällung

Dieses Verfahren wird nur noch in China im nennenswerten Umfang eingesetzt. Mit ihm werden jährlich ca. 5 t Gallium produziert. Es erfordert zahlreiche Prozessschritte, ist Energie-, Arbeits- und kostenintensiv und insgesamt unwirtschaftlich.

Abb. I-4: Herstellung von Gallium mit Komplexbildnern



Quelle: Greber (1999)

Die Herstellung von Gallium ist in der Literatur nur grob beschrieben. Insbesondere fehlen Hinweise zu typischen Umweltbeeinträchtigungen. Aufgrund der eingesetzten Betriebsstoffe erscheinen bei der Gewinnung mit Komplexbildnern insbesondere Abwasserbelastungen durch Säuren und Kohlenwasserstoffe als relevant. Zudem kann bei der elektrolytischen Gewinnung Quecksilber emittiert werden.

Bei der Herstellung von 1 kg Gallium mit Komplexbildnern kann von einem Verbrauch von:

- 28,4 l Kelex 100 p ($C_{21}H_{29}NO$),
- 0,11 l Versatic 10 ($C_{10}H_{20}O_2$),
- 0,17 l n-decanol ($C_{10}H_{22}O$),
- 1,68 l Petroleum und
- 2,18 l Schwefelsäure (H_2SO_4)

ausgegangen werden (Classen et al. 2009). Für die alternativen Verfahren sind keine Daten verfügbar.

Tab. I-2: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Aufbereitung von Gallium

Verfahren	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Gewinnung mit Komplexbildnern	verunreinigte Säuren in Abwasser Freisetzung von Komplexbildnern (Kohlenwasserstoffe)	nicht bekannt	
Elektrolytische Gewinnung	Hg-Belastung in Abluft und Abwasser möglich	nicht bekannt	
Fraktionierte Ausfällung	nicht bekannt	nicht bekannt	

I.2.3. Raffination

Die Verarbeitung von Gallium (Raffination) ist in der Regel örtlich unabhängig von der Produktion von Rohgallium. So befindet sich die größte Raffination von Gallium in Frankreich, obwohl es keine Produktion von Rohgallium besitzt; demgegenüber verfügt Deutschland trotz einer großen Galliumproduktion über keinerlei Kapazitäten für eine Galliumraffination (Jaskula 2009a).

Nach der Herstellung von Rohgallium wird dieses durch Filtration gereinigt, wodurch man Gallium mit 99,9-99,99 % Gallium erhält. Für die Raffination von Gallium werden je nach Reinheitsgrad unterschiedliche Verfahren stufenweise angewendet:

- Eine Flüssig-Flüssig-Extraktion ist als erster Raffinationsschritt üblich (Bautista 2003). Als Alternative ist eine Wäsche mit Säuren und Laugen möglich.
- Elektrochemische Verfahren, Erhitzung im Vakuum mit Abtrennung von leicht verdampfenden Verunreinigungen und fraktionierte Destillation flüssiger Galliumverbindungen können zur weiteren Reinigung eingesetzt werden (Bretèque 1980, Classen et al. 2009).
- Für die Herstellung von hochreinem Gallium werden fraktionierte Kristallisation, Einkristallwachstum und Zonenschmelzen eingesetzt (Bautista 2003, Kerny 1989).

Für die fraktionierte Kristallisation wird von einem Energieverbrauch von 0,0465 kWh/kg Gallium ausgegangen (Classen et al. 2009). Das wichtigste Produkt der genannten Verfahren sind Gallium-Einkristalle.

Bei den unterschiedlichen Raffinationsverfahren kann es zu Abwasserbelastungen durch zur Reinigung eingesetzte Chemikalien kommen (Säuren, Laugen und Lösungsmittel). Daneben kann auch Gallium emittiert werden.

Insbesondere bei den eingesetzten Verfahren zur Herstellung hochreinen Galliums kann es zu erheblichen Galliumverlusten kommen. Beim Zonenschmelzen (auch für die Herstellung von Halbleiter-Silizium eingesetzt) sammeln sich die Verunreinigungen im Endstück des Galliumkristalls, welches abgetrennt wird. Da der Vorgang abhängig von den vorhandenen Verunreinigungen und der gewünschten Reinheit mehrfach wiederholt werden muss, können sich unter Umständen erhebliche Verluste ergeben. Hierzu konnten jedoch keine Literaturangaben gefunden werden.

Bei der Herstellung von Galliumarsenid besteht die Gefahr von Gallium- und Arsen-Emissionen in die Luft.

Tab. I-3: Umweltbelastung und jährliche Materialverlust bei der Verarbeitung von Gallium

Verfahren	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Elektrolytische Reinigung	Säureeintrag in aquatische Systeme Wasser mit Gallium	nicht bekannt, nicht beschrieben	
Flüssig-Flüssig-Extraktion	Mögliche Freisetzung von Lösungsmitteln beim Verdampfen des Lösungsmittels	nicht bekannt	Eingesetzte Lösungsmittel nicht beschrieben.
Zonenschmelzen	nicht bekannt	Galliumverluste durch abgetrennte Enden mit den angereicherten Verunreinigungen, Mengen unbekannt	
Einkristallwachstum	nicht bekannt	Restschmelze, Mengen nicht bekannt	

I.2.4. Produktion galliumhaltiger Produkte

Gallium wird überwiegend in Form von Galliumarsenid (GaAs) eingesetzt. Es wird hierbei stets aufgrund seiner Eigenschaft als Halbleiter genutzt. Das umfasst die Anwendung in integrierten Schaltkreisen (IC), in der Optoelektronik (z.B. LED), aber auch in der Photovoltaik. Die Herstellung von Galliumarsenid-Einkristallen erfolgt durch Kristallzüchtung im Tiegelziehverfahren aus Gallium und Arsen. Hierbei können Einkristalle mit typischen Durchmessern von 150 mm (in Einzelfällen bis 200 mm) für Wafer mit

entsprechenden Durchmessern hergestellt werden (Wikipedia 2009). Schichten von Galliumarsenid können auch epitaktisch hergestellt werden.

Neben Galliumarsenid kommt auch Galliumphosphid (GaP) in Halbleitern und vergleichbaren Einsatzgebieten zur Anwendung.

Bei der Herstellung der Wafer aus Einkristallen treten erhebliche Schneidverluste und Bruch auf. Der Anteil der Schneidverluste hängt von der Waferdicke und dem eingesetzten Sägeverfahren ab. Bei einer typischen Waferdicke von 675 µm bei 150 mm-Wafern und einer durchschnittlichen Schnittbreite von 300 µm beträgt der Verlust beim Schneiden bereits ca. 30 % (Wikipedia 2009).

Demgegenüber dürften die Verluste beim sich anschließenden Polieren geringer sein. Hierbei kommen jedoch zusätzlich Poliermittel (Aluminiumoxid oder Cer(IV)-oxid) zum Einsatz. Beide Poliermittel sind nicht umweltgefährdend.

Gallium kann sowohl bei der Herstellung von Galliumarsenid-Einkristallen, als auch bei der epitaktischen⁸ Anwendung mit Abscheidung aus der Gasphase emittiert werden.

Bei epitaktischer Anwendung wird Arsen als Arsenwasserstoff bzw. Phosphor als Phosphorwasserstoff eingesetzt. Sowohl Arsenwasserstoff als auch Phosphorwasserstoff sind hochtoxisch.

⁸ Kristallwachstum mit einer kristallographischen Ausrichtung, die sich an der Kristallstruktur eines anderen Kristalls orientiert. In der technischen Anwendung kann dies z. B. durch eine Ausscheidung aus der Gasphase (Gasphasenepitaxie) erfolgen.

Tab. I-4: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Produktion von galliumhaltigen Produkten

Anwendungsbereich	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Gallium in Halbleitern	GaAs GaP	Potenziell: Luftbelastung durch im Prozess eingesetzten Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff	nicht bekannt	Epitaktische Anwendung
	GaAs	Potenziell: Emission von Gallium- und Arsenstaub und -dampf	nicht bekannt	Einkristallzucht
Waferproduktion	Schneiden von Wafern	nicht bekannt	Schneidschlämme, Bruch > 30 %	
	Polieren von Wafern	nicht bekannt	Läppschlämme	

I.2.5. Nutzung

Die Nutzung von Gallium ist bei den beiden dominierenden Anwendungen in IC und in der Optoelektronik nicht mit Umweltbelastungen verbunden.

IC auf der Basis von Galliumarsenid werden überwiegend in Mobiltelefonen eingesetzt. Eine zuverlässige Einschätzung des Bestandes an Gallium in Mobiltelefonen ist jedoch ausgesprochen schwierig. Zwar werden jedes Jahr viele Mobiltelefone nach nur kurzer Nutzungsdauer ersetzt, es ist jedoch unklar, ob oder zu welchem Anteil die ersetzten Geräte entsorgt werden oder ungenutzt im Bestand verbleiben.

Gallium in der Optoelektronik (z.B. LED) hat in der Regel eine längere Nutzungsdauer. Sie hängt in hohem Maße von dem Produkt ab, in dem die LED eingesetzt werden.

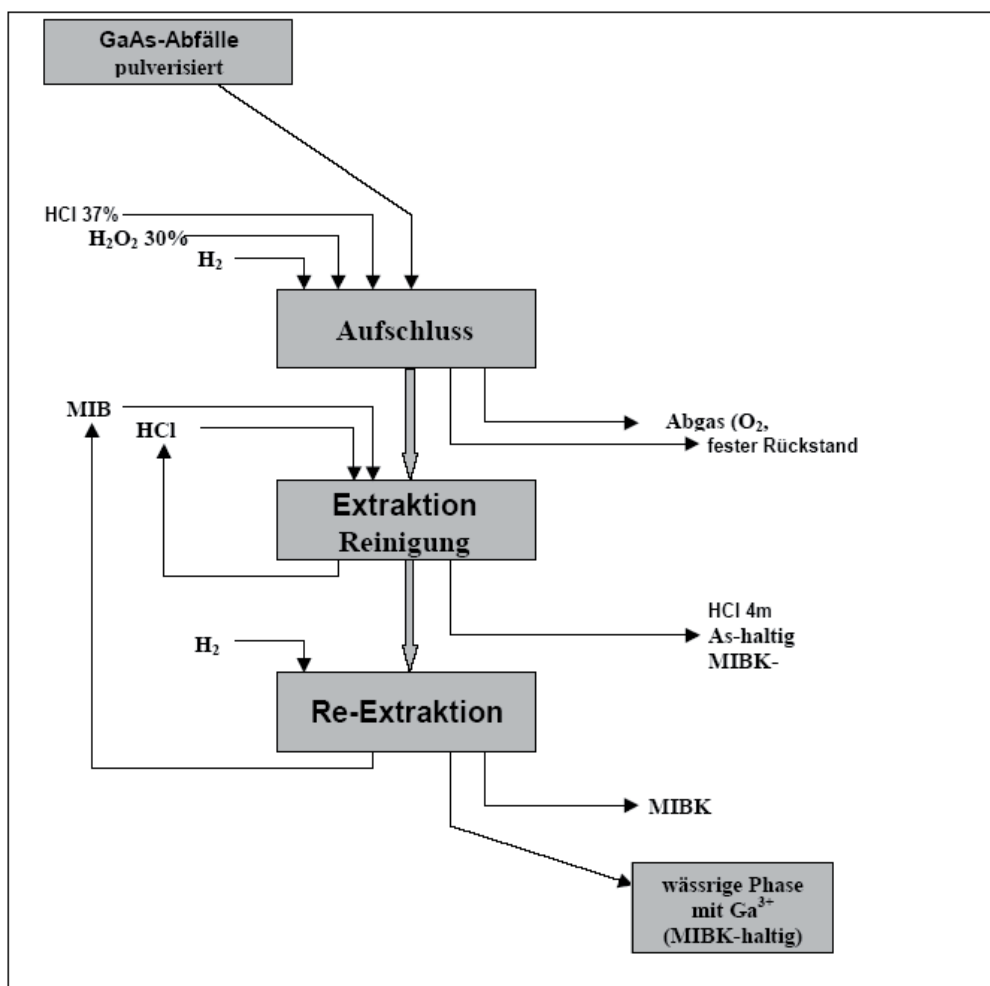
In beiden Fällen scheitert eine zuverlässige Einschätzung des Galliums im Bestand einerseits daran, dass die Nutzungsdauer bzw. die Dauer des Verbleibs beim Kunden unbekannt sind, andererseits der Einsatz des Galliums bezogen auf verschiedene Anwendungen bekannt ist, nicht jedoch die Verluste während des Herstellungsprozesses und damit auch der Galliumgehalt in den Produkten.

I.2.6. Recycling

Ein Recycling von Gallium und Galliumverbindungen erfolgt insbesondere bei Produktionsabfällen. Nach USGS (2009) liegt die Recyclingkapazität für Gallium bzw. Galliumverbindungen bei 78 t/a. Die recycelte Menge Gallium ist deutlich geringer; sie wird hier auf ca. 40 t/a geschätzt.

Recyclingprozesse für Gallium und Galliumverbindungen sind in kleinen und mittelständischen Unternehmen aufgrund des hohen Aufwands bisher nicht möglich (Herbell / Peil 2001). Das Recycling von Galliumarsenid, der wichtigsten Galliumverbindung, ist aufwendig und erfordert verschiedene Verfahrensschritte (Herbell / Peil 2001). Im Rahmen dieses Verfahrens werden Galliumarsenid-Abfälle zerkleinert, aufgeschlossen, filtriert und extrahiert. Das Recycling folgt dem Schema in Abb. I-5.

Abb. I-5: Recyclingverfahren für Gallium aus galliumarsenidhaltigen Abfällen (pulverisiert) mit zu den jeweiligen Verfahrensschritten gehörenden Stoffströmen. Die in den einzelnen Prozessen eingesetzten Substanzen werden als Pfeile von links dargestellt, die Produkte der Prozesse werden als Pfeile nach rechts aus den Prozessen herausgeführt



Quelle: Herbell und Peil (2001)

Die in dem Verfahren zum Aufschluss eingesetzten Chemikalien können nicht im Kreislauf geführt werden. Für den Aufschluss von einem Kilogramm galliumarsenidhaltiger Abfälle werden benötigt:

- 10 l Salzsäure, konz.;
- 10 l Wasserstoffperoxid 30 % und
- 9 l Wasser.

Für die sich dem Aufschluss anschließende Extraktion werden benötigt:

- 100 l Methylisobutylketon,
- 100 l Salzsäure 4 M und
- 25 l Wasser (Reextraktion).

Die bei der Extraktion eingesetzten Stoffe können im Kreislauf geführt werden. Die eingesetzte Salzsäure muss allerdings nach einiger Zeit ausgetauscht werden, wobei der Verbrauch mit 10 l/kg galliumarsenidhaltiger Abfälle angegeben wird (Herbell / Peil 2001).

Mit diesem Verfahren lässt sich ein großer Teil des in den Reststoffen enthaltenen Galliums (und anderer Inhaltsstoffe) zurückgewinnen. Die ermittelten Rückgewinnungsquoten können der Tab. I-5 entnommen werden.

Tab. I-5: Absolute und relative (bezogen auf Gehalt in den Produkten) Mengen der Elemente Gallium, Arsen, Indium und Phosphor. Eingesetzte Menge des galliumarsenidhaltigen Abfallpulvers: 16,9 g

Produkte	Gallium		Arsen		Indium		Phosphor	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
Abfallpulver	6.760	100,00	8.370	100,00	680	100,00	170	100,00
Aufschlusslösung	6.542	96,78	7.700	92,00	695	102,21	136	80,00
Raffinat	53	0,78	7.200	86,02	381	56,03	130	76,47
Reinigungslösung 1	13	0,19	390	4,66	154	22,65	16	9,41
Reinigungslösung 2	13	0,19	27	0,32	57	8,38	9	5,29
Reextrakt	6.300	92,20	11	0,13	42	6,18	5	2,94

Quelle: Herbell und Peil (2001)

Der Aufschluss der Galliumarsenidabfälle ist stark exotherm und schwer zu kontrollieren. Es besteht die Gefahr, dass hochtoxischer Arsenwasserstoff entsteht. Während des Aufschlusses werden Prozesslösungen mit einem hohen Gehalt an hochtoxischem und kanzerogenem Arsen eingesetzt.

Tab. I-6: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Rezyklieren von Gallium

rezyklierter Stoffstrom	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Neuschrott	Wasserbelastung durch Säuren und Arsen	Menge nicht bekannt. Beim Recycling ca. 10 % Verlust	
(Alt-)Schrott	nicht bekannt	nicht bekannt	es liegt keine Prozessbeschreibung vor

I.2.7. Gallium in die Deponien

Gallium kommt vor allem in Elektronikprodukten vor. Diese sollten daher als Elektronikschrott gesammelt und einem Recycling bzw. einer sicheren Entsorgung zugeführt werden. Dennoch ist es nicht auszuschließen, dass galliumhaltige Produkte über den Hausmüll behandelt bzw. unbehandelt in die Deponien gelangen.

Deponie-Fractionen

Da Gallium in der Regel in IC und LED eingesetzt wird, ist nicht davon auszugehen, dass es auf Hausmülldeponien schnell freigesetzt wird. Analysen zur Expositionsabschätzung liegen freilich nicht vor.

Aufgrund der geringen möglichen Frachten ist jedoch davon auszugehen, dass innerhalb von Siedlungsabfalldeponien der Galliumgehalt durch Einträge von galliumhaltigen Produkten im Bereich der durchschnittlichen natürlichen Galliumkonzentration liegen wird.

Tab. I-7: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste durch Eintrag von Gallium in die Depo-
nien

Fraktion/Deponietyp	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
GaAs in Elektronikprodukten	Grund- und Oberflächenwasser. Gefährdung für Gewässerorganismen	Mengen unbekannt	kann aufgrund des unklaren Verbleibs in Produkten nicht abgeschätzt werden.

I.2.8. Gallium in die Umwelt und andere Senken

keine Angaben möglich

I.3. Fazit

I.3.1. Verbesserungspotential

Umweltbelastungen

Die mangelhafte Informationslage hinsichtlich der Herstellungsverfahren von Gallium und seinen Produkten gestattet es kaum, Aussagen zur Verringerung der Umweltbelastung bei der Herstellung von Gallium zu machen. Die Nutzung von Gallium in Produkten ist mit keinen oder allenfalls geringen Umweltbelastungen verbunden, daher können auch keine Optimierungspotenziale identifiziert werden. Möglich sind ggf. Emissionen infolge von Bränden.

Informationen zur Umweltbelastung bei der Entsorgung liegen nicht vor. Das in Elektronikprodukten enthaltene Gallium sollte über die getrennte Sammlung von Elektro- und Elektronikschrott erfasst werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass relevante Mengen weiterhin in den Restmüll gelangen. Aufgrund der geringen Mengenströme wird die Umweltgefährdung durch Gallium als gering erachtet.

Materialverluste

Große Materialverluste treten vor allem auf

- bei der Herstellung der Wafer aus Galliumarsenid und
- bei der Entsorgung von galliumhaltigen Produkten.

Recyclingpotenziale für Gallium und Galliumverbindungen gibt es vor allem bei der Herstellung von Wafern. Die anfallenden Produktionsabfälle und Schlämme können einem Recycling zugeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass dies bereits mindestens teilweise erfolgt. Das Verbesserungspotenzial lässt sich auf der Grundlage der vorhandenen Daten nicht quantifizieren.

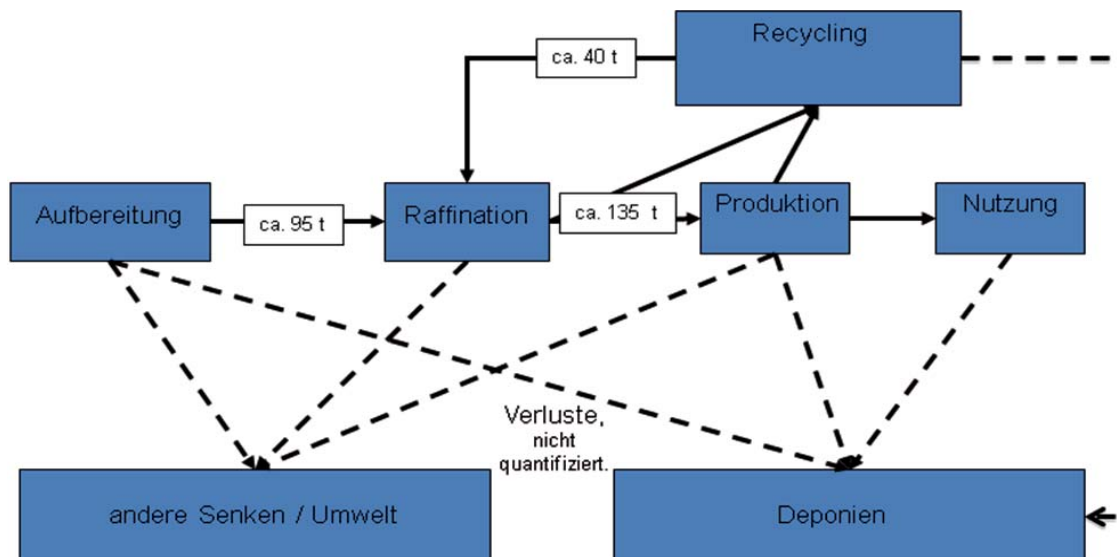
Am Ende der Nutzung wird Gallium in den meisten Anwendungen nicht recycelt. Das eingesetzte Gallium wird in der Regel verloren gehen. Angesichts der geringen Mengenströme an Gallium in Elektronikschrott dürfte es kaum ökonomisch sein, die Recyclingprozesse gezielt für Gallium zu optimieren. Ggfs. ergeben sich ökonomische Lösungen bei der kombinierten Rezyklierung verschiedener seltener Metalle aus Elektronikschrott.

Sollten Galliumverbindungen zukünftig verstärkt in der Photovoltaik eingesetzt werden, könnte das dort eingesetzte Gallium gezielt wieder gewonnen werden. Aufgrund der Kostensituation erscheint ein breiter Einsatz von Gallium in der Photovoltaik jedoch eher unwahrscheinlich.

Neben der Option eines verbesserten Recyclings besteht auch stets die Option, den Anfall von Reststoffen zu verringern. Bei der Waferherstellung scheint eine nahelie-

gende Möglichkeit zur Verringerung der Verluste darin zu bestehen, die Schnittbreite zu verringern. Allerdings ist eine solche Anpassung der Schnittbreite verfahrenstechnisch nicht einfach umzusetzen und ist seit jeher Gegenstand von Optimierungen in der Halbleitertechnik. Das genutzte Standard-Sägeverfahren „Innenlochsägen“ wurde bereits mit Blick auf möglichst geringe Verluste ausgewählt. Bei einer Verringerung der Schnittbreite durch den Einsatz dünnerer Sägeblätter verringert sich die Präzision des Schnitts und die Oberflächen müssen aufwendiger und mit höherem Materialverlust poliert werden. Insofern erscheint es wenig wahrscheinlich, den Materialverlust bei der Waferherstellung deutlich zu reduzieren. Erfolgversprechender erscheint es, auch bei Galliumarsenid – ähnlich wie bei Silizium – die Wafergrößen zu erhöhen und so den Randabfall zu reduzieren. Die Größe der Durchmesser von Galliumarsenid-Wafern ist im Vergleich jener zu Silizium-Wafern ausgesprochen gering.

Abb. I-6: Stoffhaushaltssystem Gallium mit jährlichen Flüssen. Bezugsraum: Welt; Bezugsjahr: 2007



I.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Die Herstellungsprozesse sind insgesamt nur sehr unzureichend dokumentiert. In der einschlägigen einsehbaren Fachliteratur sind weder Energieverbräuche noch quantitative Angaben zu den Emissionen vorhanden (Bautista 2003).

I.4. Referenzen

- Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company (2008a): Sicherheitsdatenblatt Gallium arsenide, www.alfa-chemcat.com (08.02.2008)
- Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company (2008b): Sicherheitsdatenblatt Gallium phosphide, www.alfa-chemcat.com (08.02.2008)
- Alfa Aesar - A Johnson Matthey Company (2009): Sicherheitsdatenblatt Gallium (III) nitride, www.alfa-chemcat.com (22.05.2009)
- Angerer, G. / Marscheider-Weidemann, F. / Lüllmann, A. / Erdmann, L. / Scharp, M. / Handke, V. / Marwede, M. (2009): Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Schlussbericht vom 02.02.2009, Studie des Fraunhofer Instituts für System- und Innovationsforschung (ISI) und des Instituts für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT)
- Bautista, R. G. (2003): Processing to Obtain High-Purity Gallium, *Journal of Metals*, Vol. 3 (2003)
- Bretèque, P. de la (1980): Gallium and Gallium Compounds; in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1980), 3. Auflage, Volume 11; New York, Chichester, Brisbane, Toronto
- Bringezu, S. (2000): Ressourcennutzung in Wirtschaftsräumen: Stoffstromanalysen für eine nachhaltige Entwicklung; Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
- Classen, M. / Althaus, H.-J. / Blaser, S. / Tuchscheid, M. / Jungbluth, N. / Doka, G. / Faist Emmenegger, M. / Scharnhorst, W. (2009): Semiconductors: Tellurium, Gallium and Cadmium Compounds; in: Life Cycle Inventories of Metals. Final report ecoinvent data v2.1, Nr. 10. Empa Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland; online version: www.ecoinvent.ch
- Greber, J. F. (1999): Gallium and Gallium Compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2009, electronic version)
- Herbell, J.-D. / Peil, S. (2001): Recycling von Gallium aus Problemabfallstoffen im Betrieb der III/V-Halbleitertechnologie, AIF-FV-Nr.: 12263, Institut für Energie- und Umwelttechnik e. V. (IUTA), Duisburg
- Jaskula, B. W. (2009a): Mineral Commodity Summaries 2009: Gallium. U. S. Geological Survey
- Jaskula, B. W. (2009b): Minerals Yearbook 2007: Gallium [Advanced release]. U. S. Geological Survey
- Katrak, F. E. / Agarwal, J. C. (1981): Gallium: Long-Run Supply, *Journal of Metals*, September 1981, 33-36

- Kerny, U. (1989): Nebenmetalle und ihre wirtschaftliche Bedeutung, *Metall*, Vol. 7 (1989)
- Lloyd, W. / Long, W. (1980): Possible Material Supply Constraints for Photovoltaic Solar Cells, *Mining Congress Journal*, Vol. 7 (1980)
- NRC [National Research Council] (2008): Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy. National Research Council of the National Academies, Division on Earth and Life Studies, Board on Earth Sciences and Resources, Committee on Critical Mineral Impacts on the U. S. Economy and Committee on Earth Resources; Washington, D.C.: The National Academies Press
- USGS [U. S. Geological Survey] (2005): Gallium: End-Use Statistics
- Wardell, M. P. / Davidson, C. F. (1987): Acid Leaching Extraction of Ga and Ge, *Journal of Metals*, June 1987, 39-41

II. Gold

Martin Erren und Dominic Wittmer,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

II.1. Einleitung

II.1.1. Relevanz

Gold ist aufgrund seiner aufwendigen Gewinnung und seiner begrenzten geologischen Verfügbarkeit von hoher Relevanz. Neben der traditionellen Verwendung für die Produktion von Schmuck und Anlagemünzen kommt Gold aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften verstärkt in der Elektronik zum Einsatz. Interessant ist hier insbesondere der Einsatz in schnelllebigem Konsumgütern wie z.B. Mobiltelefonen und Computern. Derartige Produkte werden häufig nach einer nur kurzen Nutzungsdauer durch neuere und technisch verbesserte Geräte ersetzt und sind, solange keine geeigneten Recyclingstrukturen vorhanden sind, potentiell dafür verantwortlich, dass ein großer Anteil des eingesetzten Materials verloren geht.

II.1.2. Charakteristika

Gold ist ein Edelmetall mit einem Schmelzpunkt von 1.064 °C, einem Siedepunkt von 2.208 °C und einer Dichte von 19,32 g/cm³. Es ist chemisch resistent sowohl gegenüber Säuren, als auch Laugen. Außerdem ist es gegenüber Luft, Wasser, Sauerstoff und Schwefel beständig. Gold ist löslich in Chlorwasser und Königswasser und kann ebenso mit Quecksilber in Form von Amalgam oder von Cyanidkomplexen gelöst werden. Gold hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit und darüber hinaus eine große Dehnbarkeit (Renner et al. 2007).

In der Natur tritt Gold in Form von mikroskopisch kleinen Gold-Einschlüssen in Pyrit (FeS₂) oder Arsenopyrit (AsFeS) in sulfidischen Erzen auf.

Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Gold gehört mit 540.000 t/t Gold zu den höchsten von allen Metallen (Wuppertal Institut 2003),

für Seifenlagerstätten kann der TMR bis über 20.000.000 t/t Gold betragen (Valdivia 2005).

Die Toxizität von Gold und dessen löslichen Komponenten ist generell sehr gering. Eine Ausnahme bildet Tetrachloridogoldsäure ($\text{H[AuCl}_4\text{]}$), die starke Verätzungen der Haut bewirken kann (IFA 2009). Grundsätzlich gilt, dass Gold(III)-Salze eine höhere toxische Wirkung als Gold(I)-Verbindungen aufweisen. Gold(III)-Salze können Schädigungen an der Leber und Lunge hervorrufen. Eine Vergiftungsquelle ist das Kaliumdicyanoaurat(I) ($\text{K[Au(CN)}_2\text{]}$), welches Blausäure freisetzt. Bei entsprechend hoher Dosierung können auch andere Goldverbindungen toxisch wirken (Renner et al. 2007).

In der Medizin werden Goldverbindungen zur Behandlung von Rheuma und von Pemphigus vulgaris eingesetzt (eine Hauterkrankung, auf Deutsch auch: Blasensucht). In 30 % der Anwendungen kommt es aber zu unerwünschten Nebenwirkungen (Renner et al. 2007).

Allergische Reaktionen der Haut auf Goldschmuck und Zahngold sind bekannt, treten aber sehr selten auf und sind häufig auf unedlere Legierungselemente wie Nickel, Kobalt oder Kupfer zurückzuführen (Renner et al. 2007).

II.1.3. Anwendungsbereiche

Gold wird aufgrund seiner Eigenschaften in einer Vielzahl an Produkten eingesetzt. Quantitativ betrachtet ist der Schmucksektor der bedeutendste Bereich. Tab. II-1 gibt einen Überblick über die weltweite Goldnachfrage der verschiedenen Branchen.

Tab. II-1: Weltweite Goldnachfrage nach Branchen für den Zeitraum 2004-2008. Verteilung absolut und relativ (in Prozent, kursiv)

Weltweite Goldnachfrage	2004		2005		2006		2007		2008	
Schmuckfertigung	2.878	66,54	2.996	69,50	2.276	58,11	2.227	57,34	1.958	52,68
Anlagemünzen	109	2,52	108	2,51	113	2,88	129	3,32	206	5,54
Elektronik	332	7,68	357	8,28	372	9,50	403	10,38	422	11,35
Sonstige Endanwendungen	350	8,09	393	9,12	315	8,04	311	8,01	313	8,42
Fonds (börsengehandelt)	125	2,89	195	4,52	254	6,48	253	6,51	321	8,64
Einlagen von Zentralbanken	7	0,16	39	0,90	132	3,37	68	1,75	115	3,09
Dehedging *	524	12,12	223	5,17	455	11,62	493	12,69	382	10,28
Gesamtnachfrage	4.325	100,00	4.311	100,00	3.917	100,00	3.884	100,00	3.717	100,00

Quelle: Fortis (2009)

Im Zeitraum 2004-2008 ist die weltweite Nachfrage des Schmucksektors (Schmuckfertigung) nach Gold um mehr als 30 % gesunken (Fortis 2009)¹. In der Elektronikbranche und bei der Verwendung von Gold als Wertanlage ist dagegen ein positiver Trend zu verzeichnen: Die weltweite Nachfrage der Elektronikbranche nach Gold stieg im Zeitraum 2004-2008 um ca. 27 %. Aufgrund der steigenden Goldkurse ist auch die Nachfrage nach Gold als Wertanlage gestiegen. So werden mehr Anlagemünzen hergestellt und Gold wird z.B. physisch von Zentralbanken und Fondsgesellschaften eingelagert. Bei den „sonstigen Endanwendungen“ ist ein Nachfragerückgang um 11 % zu verzeichnen.

¹ Angaben des U. S. Geological Service sind ähnlich wie diejenigen von Fortis (2009). Letztere wurden hier aufgrund der differenzierteren Darstellung bevorzugt.

II.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

II.2.1. Abbau

Gold tritt sowohl in primären Lagerstätten als auch in sekundären Lagerstätten² auf. Von den primären Lagerstätten sind die magmatischen Ganglagerstätten ein bedeutender Lagerstättentyp. Solche Ganglagerstätten besitzen Mächtigkeiten von 0,5-3 m und können eine bedeutende Ausdehnung von bis zu 250 km aufweisen, beispielsweise die Lagerstätte „Mother Lode“ in Kalifornien. Deren Gänge bestehen zu 97-98 % aus Quarz und enthalten daneben verschiedene Sulfide wie Pyrit oder Arsenopyrit (Okrusch / Matthes 2010). Das gediegene Gold liegt im Pyrit eingeschlossen vor und ist häufig mit Silber legiert. Bauwürdige Lagerstätten weisen üblicherweise einen Goldgehalt von 0,001-0,003 % auf, also 10-30 g Gold pro Tonne Erz. Bedeutende bauwürdige Lagerstätten befinden sich in den Vereinigten Staaten, Kanada, Australien, Indien und in den GUS-Staaten (Okrusch / Matthes 2010).

Durch Verwitterung, Transport und Ablagerung von Gesteinen entstehen sedimentäre Lagerstätten. Ein bedeutender Lagerstättentyp der sekundären Lagerstätten sind die Seifenlagerstätten: Gold reichert sich infolge seiner Verwitterungspersistenz in Form von kleinen, dünnen Blättchen an, nachdem es durch die Bewegung des Schotter ausgewalzt wurde. Nur selten werden erbsen- bis nussgroße gerundete Körner gefunden, die Nuggets genannt werden und in seltenen Einzelfällen 60-70 kg wiegen können³. Das Seifengold ist i. d. R. ärmer an Silber als Berggold aus primären Lagerstätten, da Silber bevorzugt in Lösung geht und Gold somit relativ angereichert wird. Goldseifen findet man in fast allen magmatischen Goldbezirken, vor allem in Kalifornien, Alaska, Nordkanada und in den GUS-Staaten⁴. Zu den fossilen Seifen zählt das Witwatersrandbecken. Dieses Becken ist die bedeutendste Goldlagerstätte.

Die Gewinnung von Gold erfolgt sowohl im Über- als auch im Untertagebau. Es liegt meist gediegen vor, fast immer mit Silber legiert. Daneben wird Gold aus goldführenden Mineralien gewonnen wie z.B. Sylvanit und Calaverit. Während der Gewinnung kommt es zu Goldverlusten, die regional unterschiedlich hoch sind (Tab. II-3) (Classen et al. 2009).

² In beiden Fällen handelt es sich um geologische Lagerstätten zur Erzgewinnung (also um Primärmaterial im Gegensatz zu Sekundärmaterial aus Recycling). Sekundäre Lagerstätten entstehen durch Verwitterung von Gesteinen und primären Goldlagerstätten. Infolge von Erosion werden Goldpartikel abgelagert und es entstehen sogenannte Goldseifen.

³ Der größte je gefundene Nugget („Welcome Stranger“) wog 72 kg und wurde im Jahre 1869 von John Deason und Richard Oates entdeckt.

⁴ GUS-Staaten: Gemeinschaft Unabhängiger Staaten

Tab. II-2: Ausbeute bei der Goldgewinnung: Verhältnis gewonnenes Gold zu Gesamtgoldgehalt im Erz

	Ausbeute
Schweden	90 %
Papua Neuguinea	90 %
Chile	85 %
Peru	85 %
Kanada	85 %
Vereinigte Staaten	88 %
Südafrika	97 %
Australien	92 %
Tansania	92 %

Quelle: Classen et al. (2009)

Bei der Goldgewinnung beträgt der Durchschnitt der weltweiten Goldausbeute 90 %, der Materialverlust entsprechend 10 % (Classen et al. 2009). Gold wird nicht nur aus Golderzen, sondern auch als Kuppelprodukt bei der Raffination der Metalle Kupfer, Blei und Nickel oder der Edelmetalle gewonnen. Es wird hier angenommen, dass diese Angaben auch für das in Kuppelproduktion (vgl. Kap. 0) gewonnene Gold gültig ist. Bezogen auf die weltweite Goldgewinnung im Jahr 2008 in Höhe von 2.325 t Gold erhält man einen Goldverlust von ca. 230 t, der mit dem Abraum in die Umwelt oder in die Deponien gelangt.

Umweltbelastungen im Zusammenhang mit der Gewinnung von Gold sind für einzelne Lagerstätten und Gewinnungsverfahren im Ecoinvent-Bericht beschrieben (Classen et al. 2009). Sie variieren in Abhängigkeit der Erze und Abbaubedingungen erheblich. Letztere weisen erwiesenermaßen eine große Variationsbreite auf (Valdivia 2005). Es ergeben sich erztypische Umweltbelastungen beim Abbau, wozu vor allem Schwermetallemissionen in Abwässer zählen (Tab. II-4). Im Rahmen der Gewinnung des Goldes kommt es im Allgemeinen zu erheblichen Landschaftsveränderungen durch die tiefgründige Flächeninanspruchnahme. Aufgrund der Bauwürdigkeit von Erzen mit geringer Goldkonzentration erfordern die großen Mengen abgebauten Erzes häufig die Anlagen von ausgedehnten Halden, sowohl im Tagebau, als auch im Untertagebau (siehe Beschreibung TMR in Kap. II.1.2).

Tab. II-3: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Gewinnung von Gold

Erztyp, spezifiziert durch Hauptminerale	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Gediegenes Gold	Landschaftsveränderung durch Flächeninanspruchnahme Emissionen von Schwermetallen in Wasser Sprenggase	230 t	Summe der Goldverluste aller Erztypen, 2008: ca. 10%
Sylvanit, Calaverit	Landschaftsveränderung durch Flächeninanspruchnahme Sprenggase		

II.2.2. Aufbereitung

Gold wird über den Abbau von goldhaltigen Erzen im Unter- bzw. Tagebau, einschließlich des Waschens von Seifengold, gewonnen. Es wird heute häufig in Kleinstmengen gewonnen und unter Zuhilfenahme mechanischer Hilfsmittel (Waschen, Mahlen und Amalgamation) vor Ort zu Rohgold verarbeitet. Mithilfe der Cyanidlaugerei wird anschließend Feingold gewonnen. Für Gold aus dem Untertageabbau ist eine mechanische Vorbehandlung noch vor der Cyanidlaugerei erforderlich. Im Anschluss an die Cyanidlaugerei folgen weitere Schritte wie der Carbon-In-Pulp-Prozess oder die Zink-Zementation (Renner et al. 2007).

Ein Teil des Goldes wird unter technisch einfachen Bedingungen gewonnen (Kleinbergbau). Obwohl die im Kleinbergbau geförderten Mengen nur von untergeordneter Bedeutung sind, sind diese durch den Einsatz von Quecksilber überproportional für Verschmutzungen verantwortlich.

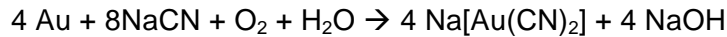
Amalgammethode

Erfolgt die Gewinnung von Rohgold aus Golderzen durch das Verfahren der Amalgamation, so wird das entsprechende Rohgold anschließend mit Hilfe des Wohlwill- oder Miller-Verfahrens zu Feingold aufbereitet.

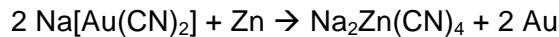
Die Amalgammethode (Amalgamation) nutzt die Eigenschaft, dass Gold mit Quecksilber eine Verbindung eingeht und so von der Gangart und anderen Metallen getrennt werden kann. Bei der Gewinnung und Verarbeitung von Gold wird durch die Amalgamation Quecksilberdampf freigesetzt, der erhebliche gesundheitliche Folgeschäden hervorrufen kann (Maydl 2004). Insbesondere bei der Goldgewinnung und Verarbeitung von Kleinstmengen kommt es im Zusammenhang mit schlechter technischer Ausstattung zu einer erheblichen Quecksilberexposition (Maydl 2004).

Cyanidlaugerei

Bei der Cyanidlaugerei wird Gold mittels Natriumcyanid in einen chemischen Komplex überführt. Die chemische Formel dazu lautet:



Danach werden die gebildeten Komplexe mit Zinkstaub zersetzt:



Als Alternative des zweiten Anwendungsschritts wird heute der unten beschriebene Carbon-In-Pulp-Prozess angewendet.

Bei der Cyanidlaugerei besteht die Gefahr der Freisetzung von Cyaniden und damit erheblichen Umweltbelastungen. Bekanntheit erlangte der Unglücksfall eines Dammbereichs bei einem Absetz- und Abwasserbecken einer Golderz-Aufbereitungsanlage bei Baia Mare, Rumänien, wo es im Jahr 2000 zu einem Dammbereich kam, indessen Folge etwa 100 t Cyanide in die Theiß und Donau gelangten und in der Theiß zu einer weitgehenden Zerstörung der Hydrobiologie und des Fischbestandes führten (Wachter 2003, Spiegel Online 2000).

Neben der Zink-Zementation ist der Carbon-In-Pulp-Prozess ein Verfahren, das Gold aus der Cyanidlaugerei abzuscheiden. Beim Carbon-In-Pulp-Prozess wird das Gold an Aktivkohle adsorbiert. Um es anschließend von der Kohle zu trennen, wird eine Ätzelektrolyse zugesetzt, die das Gold an sich bindet. Die Trennung des Goldes erfolgt schließlich über Elektrolyse: Die Veredlung des Goldes findet in Raffinerien statt, die das Gold von Silberresten und anderen Metallen trennen. Am Ende dieser Prozesse erhält man Gold mit einem Reinheitsgrad von 99,9 %.

Miller-Verfahren und Wohlwill-Verfahren

Ungefähr ein Drittel des heute produzierten Goldes durchläuft das Miller-Verfahren. Es handelt sich hierbei um ein weiteres Verfahren, Feingold zu produzieren. Es beruht darauf, dass Gold-Chlor-Verbindungen ab einer Temperatur von 400 °C unbeständig sind, dagegen Silber und andere Basismetalle bei Temperaturen um 1.100 °C feste Chlor-Verbindungen bilden. Ein weiteres Verfahren, Feingold zu gewinnen, ist die Wohlwill-Verfahren (Wohlwill-Elektrolyse). Die hierbei genutzte Elektrolytflüssigkeit besteht aus 2,5 mol/l Salzsäure und 2 mol/l Tetrachloridogoldsäure. Als Anode wird Rohgold eingebracht; in der Vergangenheit diente Feingold als Kathode, doch wird heute zunehmend Titan oder Tantal verwendet. Als Produkt erhält man Feingold mit einem Gehalt von 99,9 % (Renner et al. 2007).

Gewinnung als Kuppelprodukt aus Anodenschlamm

Aus dem Anodenschlamm beispielsweise der Silberelektrolyse wird mittels Affination (Miller-Verfahren) Feingold gewonnen. Alternativ kann das Verfahren der Wohlwill-Elektrolyse eingesetzt werden. Hieraus folgt, dass die Umweltbelastungen der vorge-

schalteten Prozesse anteilmäßig auch auf die Goldproduktion anzuwenden sind. Eine quantitative Aussage ist hier allerdings nicht möglich.

Tab. II-4: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Aufbereitung von Gold

Aufbereitungsprozess	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Amalgammethode	Quecksilberemissionen (Dämpfe)	unbekannt	
Cyanidlaugung	Emissionen von Cyaniden in aquatische Systeme sind möglich	unbekannt	
Carbon-Pulp-Prozess	Emission von Laugen möglich	unbekannt	
Miller-Verfahren	Emission von Säuren möglich	unbekannt	
alle Aufbereitungsprozesse	Schwermetallstäube wie z.B. Cadmium und Wismuth, SO ₂ - und SO ₃ -Emissionen, Säurenebel aus HCl, Salpetersäure, NO _x und organischen Verbindungen wie VOC oder PCDD/F	unbekannt	

II.2.3. Verarbeitung

Aus Gold werden goldene bzw. goldhaltige Vorprodukte wie z.B. Golddrähte gefertigt. Zur Herstellung von Halbzeug und Legierungen konnten keine Angaben zu Materialverlusten ermittelt werden.

Gold wird häufig zu Legierungen verarbeitet. Folgende Legierungen werden u. a. hergestellt:

- Titangold (99 % Gold, 1 % Titan)
- Farbgold (Legierung aus Gold, Silber und Kupfer)
 - Gelbgold
 - Rotgold
 - Blassgold
- Weiß- und Graugold (Gold in Verbindung mit Platin, Palladium und/oder Silber)
- Grüngold (überwiegend Silber mit einem geringen Gold- und Cadmiumanteil)

Es ist davon auszugehen, dass anfallender Schrott wiederverwendet wird unmittelbar nachdem er anfällt, und dass die Materialverluste aufgrund des hohen Wertes des

Goldes vernachlässigbar gering seien. Die vorliegende Literatur lässt keine Aussagen zu Umweltbelastungen zu.

Tab. II-5: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Verarbeitung von Gold

Vorprodukt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Halbzeug	unbekannt	unbekannt, vermutlich vernachlässigbar gering.	
Legierungen	unbekannt	unbekannt, vermutlich vernachlässigbar gering.	

II.2.4. Produktion goldhaltiger Produkte

Weltweit wurden im Jahr 2008 3.871 t Gold in der Produktion eingesetzt gegenüber ca. 4.049 t in 2004 (Fortis 2009). Tab. II-6 zeigt die weltweite Goldproduktion. In der Literatur sind keine Angaben über relevante Materialverluste aufgeführt, ebenso keine Angaben über relevante Umweltauswirkungen der Produktion von Goldprodukten bzw. goldführenden Produkten.

Tab. II-6: Weltweite Goldproduktion im Zeitraum 2004-2008. Angabe in Tonnen

	2004	2005	2006	2007	2008
Minenproduktion	2.409	2.477	2.425	2.398	2.356
Recycling	1.108	882	1.123	1.056	1.185
Gesamt⁵	4.049	4.058	3.971	4.130	3.871

Quelle: Fortis (2009)

Schmuck

Weltweit wurden im Jahr 2008 ca. 2.000 t Gold zu Schmuck verarbeitet, davon nur ca. 17 t in Deutschland. Tab. I-8 zeigt die Produktionsmengen von Goldschmuck für die Welt und für Deutschland im Zeitraum 2004-2008.

Tab. II-7: Produktion von Goldschmuck bzw. goldhaltigem Schmuck. Angaben in Tonnen

	2004	2005	2006	2007	2008
Welt	2.878	2.996	2.276	2.227	1.958
Deutschland	23	23	21	20	17

Quelle: Fortis (2009)

⁵ Neben den hier genannten Positionen wird zudem Gold physisch in Zentralbanken eingelagert.

Bei der industriellen und handwerklichen Fertigung von Goldschmuck kommt es aufgrund des hohen Goldwertes nur zu sehr geringen Goldverlusten (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005). Die unwiederbringlichen Goldverluste bei der industriellen Fertigung werden weltweit auf 2-10 % (durchschnittlich 5 %) des eingesetzten Materials geschätzt (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005). Bei der handwerklichen Verarbeitung kommt es weltweit nach Schätzungen zu einem unwiederbringlichen Verlust von ca. 2 % (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005). Es liegen jedoch keine Angaben vor, welcher Anteil der Produktion des Goldschmucks industriell oder handwerklich gefertigt wird. Unter der Annahme, dass ein Großteil des Schmucks industriell verarbeitet wird, ergibt sich für die weltweite Schmuckherstellung im Jahr 2008 ein unwiederbringlicher Verlust von ca. 100 t Gold (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005).

Nach Einschätzung von Experten sind diese Verluste nicht weiter zu verringern, da die Produktionsprozesse hinsichtlich einer materialschonenden Verfahrensweise bereits optimiert sind (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005).

Elektronik und Elektrotechnik

Im Jahr 2008 wurden weltweit ca. 400 t Gold von der Elektronikbranche nachgefragt, wovon ca. 50 t von europäischen Unternehmen verarbeitet wurden. Die Weltjahresproduktion an Computern und Mobiltelefonen beansprucht ca. 85 t Gold, was 2-3 % der weltweit verarbeiteten Goldmenge entspricht (Hagelüken 2009). Wie hoch die Materialverluste während dieses Prozesses sind ist unbekannt. Ebenfalls sind die Auswirkungen auf die Umwelt nicht zu benennen.

Münzprägung

Im Jahr 2008 sind ca. 200 t Gold zum Prägen von Anlagemünzen und Medaillen eingesetzt worden, davon 87 t Gold in Europa. Es liegen keine Angaben zu möglichen Materialverlusten bei der Herstellung von Münzen und Medaillen vor. Goldverluste sind hier nicht dokumentiert; sie werden als vernachlässigbar eingeschätzt.

Dentallegierung

In Deutschland werden jährlich ca. 22 t Gold für Dentallegierungen eingesetzt (Hagelüken et al. 2005).

Gold als Anlage

Gold wird an verschiedenen Stellen in der Finanzbranche und von Zentralbanken als Investitionsgut genutzt. Anleger erwerben Gold über diverse Finanzprodukte wie z.B. Investmentfonds, und auch Zentralbanken lagern Gold in verschiedenen Mengen sicher ein. Informationen zu Lagerzugängen und -abgängen reichen jedoch nicht aus, um diese Mengen zu quantifizieren. In dieser Anwendung entstehen keine Materialverluste und Umweltbelastungen.

Tab. II-8: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Verarbeitung von Gold in der Produktion von goldhaltigen Produkten

Anwendungsbereich	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Schmuckfertigung	Schmuck	unbekannt	100 t/a	
Münzprägung	Anlagemünzen	unbekannt	unbekannt	
Elektrotechnik	Elektronik	unbekannt	unbekannt	
Sonstige Endanwendungen		unbekannt	unbekannt	

II.2.5. Nutzung

Gold in Münzen und Barren wird aufgrund seines hohen Wertes mit nur relativ geringen Verlusten recycelt⁶. Bei goldführenden Produkten treten jedoch unerwünschte Verluste auf, da das darin enthaltene Gold, beispielsweise im goldführenden Elektro- und Elektronikgeräte-Abfall (WEEE), nicht vollständig dem Recycling zugeführt wird. Es ist davon auszugehen, dass ein Großteil dieser Verluste durch den Eintrag der Elektrokleingeräte in den Hausmüll stattfindet. Im Folgenden wird dieser Eintrag getrennt nach Ländern abgeschätzt: Für das Jahr 2007 sind Gesamtverluste bezogen auf den Goldgehalt von 73 % für Deutschland und 75 % für die Vereinigten Staaten dokumentiert (Chancerel 2009). Diese hohen Verlustraten treten auf, obwohl zumindest die Sammelquote in Deutschland mit 77 % (Vereinigte Staaten: 30%) recht hoch ist. Für Deutschland lässt sich folgern, dass die Recyclingstrukturen begründen, dass eine Rückgewinnung nur sehr begrenzt erfolgt. Dies entspricht für Deutschland im Jahr 2007 einem Goldverlust von ca. 1,6 t, für die Vereinigten Staaten von ca. 2,8 t.

Durch Übertragen der hier veranschlagten Verlustrate von ca. 75 % (Deutschland: 73 % und Vereinigte Staaten 75 %) auf die Welt erhält man eine grobe Abschätzung für den globalen Goldhaushalt. Man erhält für das Jahr 2007 einen Verlust von ca. 316 t Gold, die innerhalb der Nutzungs- oder Recyclingsphase anfallen. Hiervon können ca. 95 - 244 t nach der Nutzungsphase und 72 - 221 t während des Recyclings entstehen. Dies hängt maßgeblich davon ab, inwiefern die Elektroaltgeräte (EAG) tatsächlich dem Recyclingstrukturen zugeführt werden.

Entscheidend hierbei ist die Zuordnung der Verluste. Nach Chancerel (2009) werden in Deutschland – bezogen auf EAG – ca. 77 % der goldführenden Produkte gesammelt, der Rest von ca. 23 % des Goldes geht nach der Nutzungsphase verloren. Vergleichsweise dazu ist die Sammelquote in den Vereinigten Staaten gering. Sie liegt bei ca. 30 % und somit ergibt sich eine Verlustrate nach der Nutzungsphase von ca. 70 % des dort eingesetzten Goldes. Die von Chancerel (2009) angegebenen Sammelquoten beziehen sich auf kleine elektrische und elektronische Altgeräte.

⁶ Gold wird häufig über private Sammelstellen dem Goldrecycling zugeführt.

Wie im Detail die Sammelquoten weitere Länder einzuschätzen sind, ist ungewiss. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die in Deutschland erzielten Sammelquoten für viele Länder nicht zu erzielen sind und somit ein Großteil der Verluste in der Welt schon vor dem eigentlichen Recycling anfällt. Dennoch ist klar darauf hinzuweisen, dass das Einsammeln der EAG nicht zwangsläufig zu einem guten Ergebnis führen muss. Deutschland ist hierfür ein Beispiel und es zeigt, dass auch innerhalb der Recyclingstrukturen selbst weitere Potentiale generiert werden müssen.

Tab. II-9 fasst die Ergebnisse von Chancerel (2009) zusammen.

Tab. II-9: Übersicht zu Gold- und Palladiumverlusten von Elektroaltgeräten in Deutschland und den Vereinigten Staaten (USA) für das Jahr 2007. Positionsbezeichnungen teils Englisch (kursiv)

Land	Geräte-kategorie	Sammel-rate	Wieder-verwen-dungs-rate	Treatment rate		Recovery rate		Discarding rate	
				Formal	Informal	Au	Pd	Au	Pd
Deutsch-land	<i>Mobile telephone</i>	18%	5%	12%	1%	7%	7%	88%	88%
	<i>Desktop PC</i>	76%	7%	62%	7%	37%	36%	56%	57%
	<i>CRT monitor</i>	99%	3%	76%	20%	47%	44%	51%	53%
	<i>Large high-grade eq.</i>	92%	4%	81%	7%	33%	32%	64%	65%
	<i>Small high-grade eq.</i>	54%	1%	49%	3%	20%	19%	79%	80%
	<i>Low grade eq.</i>	60%	3%	52%	5%	15%	15%	82%	83%
	<i>All groups</i>	77%	3%	64%	10%	24%	23%	72%	73%
USA	<i>Mobile telephone</i>	11%	4%	5%	1%	4%	4%	92%	92%
	<i>Desktop PC</i>	54%	15%	30%	7%	24%	23%	61%	62%
	<i>CRT monitor</i>	40%	6%	14%	20%	11%	8%	83%	86%
	<i>Large high-grade eq.</i>	59%	17%	32%	8%	17%	16%	66%	67%
	<i>Small high-grade eq.</i>	22%	0%	17%	4%	9%	8%	91%	91%
	<i>Low grade eq.</i>	1%	0%	0%	0%	0%	0%	100 %	100 %
	<i>All groups</i>	30%	6%	13%	10%	15%	14%	75%	75%

Quelle: Chancerel (2009)

Tab. II-10 liefert eine Übersicht über die Sammelquoten verschiedener WEEE Produktkategorien in der EU-27 für das Jahr 2005. Hinsichtlich Goldfrachten sind in Tab. II-10 die Fraktionen 3A, 3B, 4A, 4B und 4C relevant.

Tab. II-10: Sammelquoten von WEEE-Kategorien in der EU27 im Jahr 2005 (Originalbezeichnungen auf Englisch)

#	Treatment category	Current % collected of WEEE arising
IA	Large household Appliances	16,3%
IB	Cooling and freezing	27,3%
IC	Large household Appliances (small items)	40,0%
2,5A,8	Small household appliances, lighting equipment. – Luminaires and 'domestic' medical devices	26,6%
3A	IT and telecom excl. CRT	27,8%
3B	CRT monitors	35,3%
3C	LCD monitors	40,5%
4A	Consumer Electronic excl. CRT	40,1%
4B	CRT TV	29,9%
4C	Flat panel TV	40,5%
5B	Lighting equipment – lamps	27,9%
6	Electrical and electronic tools	20,8%
7	Toys, leisure and sports equipment	24,3%
8	Medical devices	49,7%
9	Monitoring and control instruments	65,2%
10	Automatic dispensers	59,4%

Quelle: Huisman et al. (2007)

Es ist festzustellen, dass zurzeit in den meisten Gerätekategorien die Sammelquote unter 50 % liegt. Nach Huisman et al. (2007) ist zu erwarten, dass langfristig ca. 75 % der Elektrogroßgeräte und ca. 60 % der mittelgroßen Geräte eingesammelt werden können.

Während der Nutzung treten keine Umweltbelastungen durch das eingesetzte Gold auf.

Tab. II-11: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste der Nutzungsphase von Gold

Anwendungsbereich	Umweltbelastung	Materialverluste
Elektronik und Elektrotechnik	keine	95-244 t

II.2.6. Recycling

Sekundäres Gold kann durch Wiedergewinnung aus Goldlegierungen, goldführenden Produktionsabfällen und vergoldeten Materialien gewonnen werden.

Schmuck

Aufgrund seines hohen Wertes wird Altschmuck zumeist zur Verwertung bei Goldhändlern abgegeben und gelangt nicht in den Siedlungsabfall. Eine Besonderheit bei der Nutzung als Schmuck ist, dass der größte Teil des Schmuckgoldes für längere Zeit im Bestand verbleibt (Lager) und nur ein relativ kleiner Anteil in Form von Altschmuck recycelt wird; der Anteil des in Form von Schmuck recyklierten Goldes beträgt ca. 10 % gegenüber dem Gold, das in der Schmuckfertigung verarbeitet wird. So deckt das Recycling aus Goldschmuck (rechnerisch) nur einen kleinen Teil ab, da das Lager sich in einem starken Wachstum befindet und zudem eine durchschnittliche Nutzungsdauer von mehreren Jahren aufweist (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005). Im Jahr 2002 gelangten in Deutschland 30-40 t in die Nutzung, während ca. 3,6 t Gold aus Altschmuck in den Produktionsprozess zurückgeführt wurden (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005), was einem Verhältnis von Altschmuck/Neuschmuck von ca. 10 % entspricht. Es wird angenommen, dass sich dieser Wert bis heute nicht wesentlich verändert hat. Durch Hochrechnung des Altschmucks in Deutschland auf die Welt mithilfe der Neuschmuck-Mengen erhält man als weltweiten Input von Gold in den Recyclingkreislauf ca. 200 t/a gegenüber einem Lagerzuwachs von ca. 1.800 t.

Elektronik und Elektrotechnik

Im Bereich Elektronik und Elektrotechnik kommt es im Rahmen des Recyclings zu erheblichen Goldverlusten. Eine weltweite Quantifizierung ist auf Grundlage der ausgewerteten Literatur allerdings nicht möglich. Für Deutschland und die Vereinigten Staaten lassen sich Angaben zur Produktgruppe der Kleingeräte machen. In Deutschland beträgt der Verlust im Jahr 2007 ca. 1,4-1,7 t, in den Vereinigten Staaten ca. 2,3-3,2 t (Chancerel 2010). Insbesondere der Einsatz von Gold in Massenprodukten wie Mobiltelefonen und Computern bewirkt, dass jeweils Kleinstmengen in den Hausmüll gelangen oder im Rahmen der Abfallbehandlung exportiert werden. Inwieweit die exportierten Güter recycelt werden oder in die Deponien gelangen, ist nicht bekannt. Zwar werden in Schwellenländern vereinzelt Recyclingstrukturen geschaffen (z.B. Sander / Schilling 2010), jedoch ist auf dieser Basis eine Quantifizierung oder gar Hochrechnung auf andere Teile der Welt innerhalb dieser Arbeit nicht möglich; aktuell wird eine entsprechende Studie auf europäischer Ebene durch die Europäische Umweltagentur durchgeführt. Wenn der Elektroschrott darüberhinaus unsachgemäß recycelt wird, kann dies zusätzlich zu erheblichen Umweltbelastungen und Gesundheitsgefahren führen.

Selbst dann, wenn ausgediente Elektro- und Elektronikprodukte, welche Gold enthalten, dem inländischen bzw. europäischen Sammelsystem für Elektroaltgeräte zuge-

führt werden, ist nicht sichergestellt, dass Gold und andere Edelmetalle in großem Umfang zurückgewonnen werden: Nach Sammlung der Geräte treten Verluste auf beim Zerlegen und Sortieren (ca. 10 %), bei der Aufbereitung (ca. 20 %) und beim Refining (ca. 5 %) (Hagelüken 2005). Derartige Annahmen werden durch weitere Untersuchungen für Deutschland und die Vereinigten Staaten unterstützt (Chancerel 2009).

Kap. II.2.5 verdeutlicht die Verlustmengen, welche in Abhängigkeit der Sammelquote der Nutzungsphase oder dem Recycling zugeordnet werden⁷. Während des Recyclings treten in der Regel Materialverluste auf, die sich auf eine Gesamtmenge von jährlich 72-221 t/a beläuft (siehe Kap. II.2.5). Die große Bandbreite der Materialverluste (Faktor 3) ergibt sich aus der Unsicherheit der Sammelquote (ergibt sich aus dem Komplementäranteil zu Goldfrachten im Restmüll, vgl. Kap. II.2.5) und den Verlusten während des Recyclings der gesammelten goldführenden Abfälle von Elektroaltgeräten.

Sonstige

In Deutschland werden jährlich ca. 22 t Gold für Dentallegierungen eingesetzt. Unter der Annahme, dass ca. 50 % dieses Goldes für Neuversorgungen verwendet werden (Hagelüken et al. 2005), könnten jedes Jahr ca. 11 t Altzahngold ersetzt (Austausch beim Patienten) und dem Recyclingkreislauf zugeführt werden. Da aber der Wert der Dentallegierungen häufig als zu gering eingeschätzt wird, wird von einem Verlust von 50 % der potentiell dem Recycling zur Verfügung stehenden Menge ausgegangen (Hagelüken et al. 2005), was einem jährlichen Verlust von 5,5 t Gold entspricht. Ob diese Altlegierungen tatsächlich nicht mehr dem Recyclingkreislauf zur Verfügung stehen oder ob sie möglicherweise zu einem späteren Zeitpunkt recycelt werden, ist unklar. Für eine weltweite Betrachtung liegen keine ausreichenden Daten vor.

Recyclingverfahren

Bei Goldlegierungen mit einem Goldanteil größer 30 % wird das Miller-Verfahren zur Rückgewinnung des Goldes angewendet (Renner et al. 2007). Legierungen mit einem geringeren Goldanteil werden in heißem Königswasser oder in Salzsäure aufgelöst. Aus dieser Lösung wird verhältnismäßig reines Gold durch die selektive Reduktion zurückgewonnen. Bei Anwesenheit von Kupfer- und Bleiionen sind die üblicherweise eingesetzten Reduktionsmittel Schwefeldioxid oder Hydrazin, bei Platingruppenmetallen fällt die Wahl auf Oxalsäure. Gold-Kupfer-Legierungen werden verdünnter Salzsäure ausgesetzt. Dadurch werden die Edelmetalle und die Basismetalle voneinander getrennt. Für Gold-Silber- bzw. Gold-Kupfer-Silber Legierungen sind zwei weitere Verfahren zu nennen: Silber kann entweder mit Hilfe von Salpetersäure oder heißer konzentrierter Salzsäure gelöst werden.

⁷ Das bedeutet: Je niedriger die Sammelquote, desto höher der Verlust, der der Nutzungsphase zugeordnet wird.

Während der Verarbeitung von Gold fallen Abfälle, Staub und Rückstände an. Diese werden ebenfalls aufgearbeitet und dem Recycling zugeführt. Der Goldgehalt dieser Fraktionen liegt in der Regel zwischen 0,5 % und 10 % (Renner et al. 2007). Sie werden in der Regel vorbehandelt: Sie werden fein gemahlen, gesiebt und wenn nötig getrocknet oder gebrannt. Anschließend wird das goldhaltige Material zusammen mit silberhaltigem Material in einem Blei-Schachtofen eingeschmolzen. Abhängig von der Zusammensetzung der einzuschmelzenden Materialien werden dem Schmelzprozess Kalziumkarbonat, Kieselsäure, Bleioxid und schwefelhaltige Stoffe hinzugefügt (Renner et al. 2007). Die hieraus entstehende metallische Phase enthält Blei und Edelmetalle. Diese Legierung wird weiter zu Doré-Silber verarbeitet (geringer Anteil Gold, kleiner 0,1 % Blei und Silber). Doré-Silber wird dann in einem weiteren Verfahrensschritt getrennt in reines Silber und Gold.

Ebenfalls wird Gold aus vergoldeten Materialien zurückgewonnen. Diese Materialien stammen meist aus der Elektronikbranche, geringe Mengen fallen auch bei Schmuck an. Der wesentliche Bestandteil dieser Materialien ist ein Nichtedelmetall, auf dem eine dünne Goldschicht aufgetragen ist. Insgesamt ist der Goldanteil i. d. R. nur einige zehntel Prozent bis hin zu wenigen Prozenten groß. Die beste Lösung ist es, die metallische Basis von der Goldschicht zu trennen. Eine mechanische Vorbehandlung ist oft nötig, um die Goldoberfläche freizusetzen und eventuell vorhandene Kunststoffe durch Pyrolyse abzutrennen. Das Basismaterial wird dem Recycling zugeführt. Um aus der metallischen Phase das Gold zu extrahieren, wird diese in eine basische Cyanidlösung gegeben. Daran anschließend wird der Lösung Zinkpulver hinzugefügt, um das Gold zurückzugewinnen. Dies kann ebenfalls mithilfe der Elektrolyse geschehen.

Im Jahr 2008 sind weltweit ca. 1.200 t der nachgefragten Menge Gold über das Recycling zurück in die Aufbereitung oder Verarbeitung gelangt (siehe Tab. II-7). Verfahrenstechnisch sind ca. 5 % Verlust während des eigentlichen Recyclingprozesses (Raffination) zu erwarten (Umicore et al. 2005, Hagelüken et al. 2005), was bezogen auf die globale Produktion ca. 63 t Gold Verlust bedeutet. In Deutschland wurden im Jahr 2008 6,1 t Gold aus Recyclingprozessen gewonnen (Fortis 2009). Die Hochrechnung ergibt damit für Deutschland rechnerisch einen Verlust von 320 kg Gold. Diese Berechnungen basieren auf der Annahme, dass bei Recyclingprozessen die jeweils aktuellste Technologie zur Verfügung steht. Europa- und weltweit ist jedoch nicht davon auszugehen (Salhofer et al. 2009). Ein wichtiger Schritt, die Recyclingquote von seltenen Metallen zu verbessern, ist eine vorgeschaltete Sichtung mit manueller Sortierung der Schrotte. Edelmetallreiche Komponenten sollen dabei im Vorhinein erkannt werden, um vermeidbare mechanische Bearbeitungsstufen zu unterbinden, bei denen es zu relevanten Materialverlusten kommt (Chancerel et al. 2009).

Tab. II-12: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Recycling von Gold

Anwendungsbereich	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Schmuck	Keine relevanten Belastungen	Keine relevanten Verluste	
Elektronik und Elektrotechnik	Div. Emissionen, je nach Technologie	72-221 t/a	
Dentalmedizin		< 6 t/a	Betrachtung begrenzt auf Deutschland
Recycling von Produkten diverser Anwendungsbereiche	vgl. Herstellung	> 63 t/a	Stand der Technik in Deutschland

II.2.7. Gold in die Deponien

Gold gelangt in Form von Abraum und während der Nutzung über Elektronikgeräte in die Deponien. Dort liegt es inert vor und verursacht nur bedingt Umweltbelastungen. Gold kann unter bestimmten mikrobiologischen Voraussetzungen in Lösung gehen. Angereichert in Pflanzen kann das zu physischen und biochemischen Veränderungen führen (Alloway 1999). Untersuchungen, inwiefern Deponien dafür verantwortlich sind, dass Gold in den Boden gelangt, liegen nicht vor.

Während der Gewinnung wird ein Teil des Goldes als Abraum deponiert (Kap. II.2.1). Die darin enthaltene Goldfracht beträgt 230 t Gold.

Weiterhin fallen ca. 316 t/a Goldverluste bei EAG an. Diese Verluste treten sowohl nach der Nutzungsphase als auch während des Recyclings auf.

Tab. II-13: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste durch Eintrag von Gold in Deponien

Fraktion/Deponietyp	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Elektroaltgeräte	nicht durch Gold	316 t/a	teils nach der Nutzungsphase, teils während des Recyclings (siehe Erläuterungen im Text).
Schmuck		100 t/a	
Goldführende Rückstände	unbekannt	< 230 t/a	

II.2.8. Gold in die Umwelt und andere Senken

Neben den Goldverlusten bei der Gewinnung konnten keine weiteren Goldverluste in die Umwelt und andere Senken bestimmt werden. Sollte darüber hinaus Gold in die Umwelt gelangen, so sind dort keine relevanten Umweltbelastungen zu erwarten. Theoretisch ist zwar eine Mobilisierung von Gold möglich, was zu einer erhöhten Konzentration und damit zu physischen und biochemischen Veränderungen bei Pflanzen führen kann, doch aufgrund der kleinen Menge Gold sollten die Auswirkungen sehr gering sein.

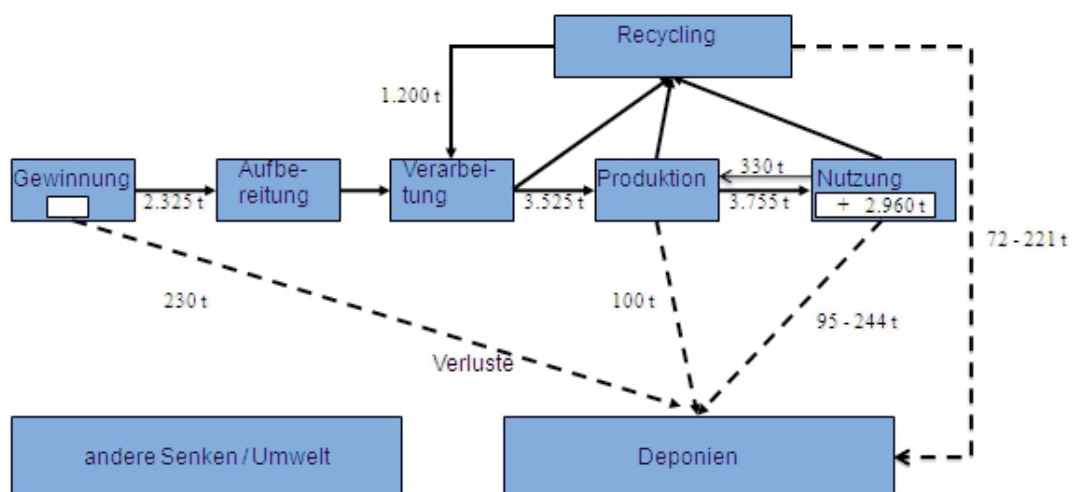
II.3. Fazit

II.3.1. Verbesserungspotential

Die relevanten Umweltbelastungen des Stoffhaushalts von Gold treten beider Gewinnung auf. Beim Erzabbau dominiert die Flächeninanspruchnahme, verbunden mit einer Zerstörung der Landschaft; dies spiegelt sich im TMR wider, der mit ca. 540.000 t/t Gold zu den höchsten gehört (Wuppertal Institut 2003). Es ist denkbar, dass künftig vorrangig Minen erschlossen werden, die mit einem möglichst geringen ökologischen Rucksack der Abgrabung verbunden sind. Desweiteren kommt es bei der Gewinnung zu Emissionen von Schwermetallen, insbesondere Quecksilber, auch kann es zur Freisetzung von Cyaniden kommen. Verbesserungspotenzial besteht vor allem in der weltweiten Verbreitung der besten verfügbaren Technik (BAT), um die Emissionen zu reduzieren.

Relevante Materialverluste treten nach der Nutzung bzw. im Rahmen des Recyclings auf. Insbesondere bei Produkten der Elektronik und Elektrotechnik. Hier bestehen Probleme bei der Überführung der Altgeräte zum Recycling und bei der Wiedergewinnung der Wertstoffe. Eine Effizienzsteigerung innerhalb der Recyclingkette ist daher anzustreben. Hier gilt es, vor allem die Sammlung und Aufbereitung der Altgeräte zu verbessern und ein hochwertiges Recycling sicherzustellen. Das Produktdesign der Gold enthaltenden Produkte sollte wiederum auf die Möglichkeiten und Grenzen der EAG Verwertung abgestimmt werden.

Abb. II-1: Stoffhaushaltssystem Gold mit jährlichen Flüssen. Bezugsraum: Welt



II.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Insbesondere in den Anwendungsbereichen Elektronik und Elektrotechnik ist es problematisch herauszuarbeiten, inwiefern die Produkte z.B. über den Hausmüll entsorgt und somit den jeweiligen regionalen Mülldeponien zugeführt werden (oder über diverse Exportkanäle in anderen Länder transportiert und dort weiterverwendet, eventuell später recycelt oder anderweitig entsorgt werden).

II.4. Referenzen

- Alloway, B. J. (1999): Schwermetalle in Böden – Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen; Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Honkong, London, Mailand, Paris, Singapur, Tokio: Springer-Verlag
- Chancerel, P. / Meskers, C. E. M. / Hagelüken, C. / Rotter, V. S. (2009): Assessment of Precious Metal Flows During Preprocessing of Waste Electrical and Electronic Equipment; *Journal of Industrial Ecology*, Vol. 13, Nr. 5
- Chancerel, P. (2010): Substance flow analysis of the recycling of small waste electrical and electronic equipment – An assessment of the recovery of gold and palladium. Dissertation. ITU-Schriftreihe, Institut für Technischen Umweltschutz, Technische Universität Berlin, Berlin
- Classen M. / Althaus H.-J. / Blaser S. / Tuchschnid M. / Jungbluth N. / Doka G. / Faist-Emmenegger M. / Scharnhorst W. (2009): Life Cycle Inventories of Metals. Final report. Ecoinvent data v2.1, Nr. 10. Empa, Swiss Centre for Life Cycle Inventories; Dübendorf, Switzerland. Online version: www.ecoinvent.ch
- Fortis Bank (2009): The Yellow Book 2009
- Hagelüken, C. / Buchert, M. / Stahl, H. (2005): Stoffströme der Platingruppenmetalle – Systemanalyse und Maßnahmen für eine nachhaltige Optimierung der Stoffströme der Platingruppenmetalle. GDMB-Fachausschuss Sondermetalle
- Hagelüken, C. (2008): Recycling ausgewählter NE-Metalle aus offenen Systemen – rohstoffwirtschaftliche und umweltpolitische Implikationen. Vortrag Zukunftsdialog Rohstoffproduktivität und Ressourcenschonung; Berlin (24.01.2008)
- Hagelüken, C. (2009): „Urban Mining“ ist wichtiger Beitrag zum Klimaschutz; in: *Dow Jones Trade News Emissions*, Vol. 5
- Huisman, J. / Magalini, F. / Kuehr, R. / Maurer, C. / Delgado, C. / Artim, E. / Stevels, A. L. N. (2007): Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). United Nations University; Bonn
- IFA [Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung] (2009): GESTIS-Stoffdatenbank: Gold; www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (16.01.2010)
- Maydl, S. (2004): Goldgewinnung als Ursache von chronischen Quecksilbervergiftungen in Mount Diwata, Mindanao, Philippinen – Eine Untersuchung an 314 Probanden. Dissertation. Ludwig-Maximilians-Universität München, München

- Okrusch, M. / Matthes, S. (2010): Mineralogie – Eine Einführung in die spezifische Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. Springer-Lehrbuch, Springer-Verlag
- Renner, H. / Schlamp, G. / Hollmann, D. / Lüscho, H. M. / Tews, P. / Rothaut, J. / Dermann, K. / Knödler, A. / Hecht, C. / Schlott, M. / Dreiselmann, R. / Peter, C. / Schiele, R. (2007): Gold, Gold Alloys, and Gold Compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007, 6th edition
- Salhofer, S. / Spitzbart, M. / Schöps, D. / Meskers, C. E. M. / Panowitz, G. (2009): Verfahrensvergleich zur Gewinnung von Werkstoffen aus Elektrogeräten; in: Bilitewski / Werner / Janz (Hg.) (2009): Tagungsband zur Fachtagung "Brennpunkt ElektroG, Umsetzung - Defizite – Notwendigkeiten". *Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten*, Vol. 62, 23-29
- Sander, K. / Schilling S. (2010): Optimierung der Steuerung und Kontrolle grenzüberschreitender Stoffströme bei Elektrogeräten / Elektroschrott. Texte Nr. 11/2010, UBA-FB 001331, Förderkennzeichen 3708 93 300, Umweltbundesamt (Hg.), Dessau-Roßlau
- Spiegel Online (2000): Giftiges Zyanid läuft offenbar weiter aus. Artikel vom 02.02.2000; <http://www.spiegel.de/panorama/0,1518,65628,00.html> (11.01.2010)
- Umicore / Öko-Institut / GFMS (2005): Materials Flow of Platinum Group Metals – System Analysis and Measures for Sustainable Optimization of the Materials Flow of Platinum Group Metals
- Valdivia, S (2005): Ecological Backpack and Life Cycle Inventories of Precious Metals – Case Study: Gold from Peru. Pontificia Universidad Católica del Perú
- Wachter, K. (2003): Drei Jahre nach Baia Mare. Eine Nachbetrachtung der größten Gewässerverunreinigung Europas. Amt der NÖ Landesregierung, Abteilung Wasserwirtschaft; St. Pölten
- Wuppertal Institut (2003): Materialintensitäten von Materialien und Energieträgern im Überblick (MIT-Wertetabelle), Version 2 vom 28.10.2003; http://www.wupperinst.org/info/entwd/index.html?beitrag_id=437&bid=169

III. Indium

Dominic Wittmer,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

III.1. Einleitung

III.1.1. Relevanz

Indium wird nur in geringen Mengen gewonnen, doch hat es in den vergangenen 20 Jahren einen rasanten Nachfrageanstieg erfahren (Niederschlag / Stelter 2009). Da es auf absehbare Zeit lediglich als Nebenprodukt ökonomisch gewonnen werden kann, ist eine Steigerung der Produktionsrate nur bedingt möglich. Infolge dieses rasanten Nachfrageanstiegs als Rohstoff in der Hochtechnologie ist es wiederholt zu vorübergehender Marktverknappung und erheblichen Preissteigerungen gekommen (Wiese 1981, Rüth 2010), in jüngster Zeit vor allem durch den Boom von Dünnschicht-Solarzellen. Da Dünnschicht-Solarzellen mit Indium auch in den modernen Dünnschicht-Solarzellen verwendet werden, gehört Indium zu jenen Metallen, die für die Umwelttechnik von Relevanz sind. Prognosen weisen darauf hin, dass sich für Indium der Bedarf bis 2030 stark erhöhen wird; bezogen auf die sogenannten Zukunftstechnologien Dünnschicht-Photovoltaik, Flüssigkristallanzeige (LCD) und weiße Leuchtdioden (LED) wird gar ein Bedarfsanstieg von 234 t auf über 1.900 t prognostiziert (Angerer et al. 2009).

Da Indium bei der Primärproduktion ausschließlich als Nebenprodukt gewonnen wird, ist es in Anbetracht seiner großen Bedeutung in Dünnschicht-Solarzellen und seiner begrenzten Substitutionsmöglichkeiten unklar, ob der Indiumbedarf bei rasch steigender Nachfrage mittelfristig gedeckt werden kann, zumal eine Steigerung des Angebots nur langsam möglich wäre (Reller et al. 2009, Tolcin 2009). In der Folge wird Indium in aktuellen Diskussionen häufig als eines jener Metalle angesehen, deren Verknappung droht (Bilow / Reller 2009, NRC 2008). Faulstich, Vorsitzender des Sachverständigenrats für Umweltfragen, spricht hierbei von „höchstem Knappheitsrisiko“ (Rüth 2009). Aus demselben Grund befasst sich die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe im Rahmen des Programms „BGR 2000 – Metalle mit kurzer Reichweite“ aktuell weltweit mit Indium-Mineralisationen in Massivsulfidlagern (BGR 2008).

III.1.2. Charakteristika

Allgemeines

Indium wurde im Jahr 1863 von F. Reich und Th. Richter an der Bergakademie in Freiberg/Sachsen (Himmelfahrt Fundgrube) entdeckt (Niederschlag / Stelter 2009). Die Lagerstätten mit den größten Indium-Tonnagen befinden sich heute vor allem in China, Kanada, Russland, Japan und Portugal (Niederschlag / Stelter 2009)¹. Zu den größten Indium-Produzenten zählen Kanada, Russland, China, Japan, Korea, Belgien (Tolcin 2008). Chinas Hüttenproduktion wuchs in den vergangenen Jahren stark an, so dass dort im Jahr 2006 mehr als 350 t produziert wurden (ca. 60 % der globalen Produktion). Den größten Indiumverbrauch weist seit einigen Jahren Japan für seine Elektronikindustrie auf, wobei Südkorea und Taiwan starke Zuwächse verzeichneten (McMulloch 2000, Niederschlag / Stelter 2009).

Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Indium wurde bisher noch nicht detailliert untersucht, doch erste Untersuchungen gehen von Werten um 6 t/t Indium aus (Bringezu 2000).

Physikalische Eigenschaften

Indium ist ein silbrig-weißes Metall der 13. Gruppe des Periodensystems; als Pulver ist es schwarz. Es ist ein sehr weiches, duktiles und ausgesprochen gut verformbares Metall, selbst bei tiefen Temperaturen. Als Legierungselement dient es als härtendes Metall, das die Beständigkeit des legierten Metalls i. d. R. erhöht². Es weist mit 157 °C einen relativ niedrigen Schmelzpunkt auf, hingegen mit 2.080 °C einen hohen Siedepunkt. Außerdem ist es bei sehr tiefen Temperaturen supraleitend. Aufgrund seiner Dichte von 7,31 g/cm³ wird es als Schwermetall klassiert (Noël 1989). Seinen Namen erhielt es wegen seiner charakteristischen indigoblauen Spektrallinie bei der chemischen Untersuchung mittels Spektralanalyse (Noël 1989).

¹ für detaillierte Angaben siehe Schwarz-Schampera und Herzig (2002)

² Aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften wird Indium auch als "Vitamin der Legierungen" bezeichnet.

Chemische Eigenschaften

Indium oxidiert bei Normalbedingungen nicht, sondern erst bei Erhitzung. In verdünnten Säuren von Chlorwasserstoff (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄) und Salpetersäure (HNO₃) löst es sich nur langsam; bei Erhitzung oder in konzentrierten Säuren löst es sich leichter. Gegenüber Basen ist metallisches Indium resistent. Es lässt sich mit den meisten Metallen legieren (Noël 1989). Die Reinheitsanforderungen sind abhängig von der Anwendung des Indiums (Wiese 1981).

Wichtige chemische Verbindungen

Indium wird nur untergeordnet in metallischer Form eingesetzt; viel häufiger ist der Einsatz in Verbindungen (Niederschlag / Stelter 2009, Greinacher 1987):

- Indium-Zinn-Oxid (ITO) ist optisch transparent bei gleichzeitiger elektrischer Leitfähigkeit; ITO enthält ca. 78 % Indium.
- Kupfer-Indium-Disulfid (CuInS₂) und Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (Cu(In,Ga)Se₂) sind Verbindungen, die Licht wesentlich besser als kristallines Silizium absorbieren, daher sind sie für eine Verwendung in Dünnschicht-Solarzellen als p-leitender Absorber geeignet. Die entsprechenden Solarzellen werden CIS/CIGS³-Solarzellen genannt.
- Indiumphosphid (InP) ist eine Halbleiter-Verbindung, die z.B. durch eine endotherme Reaktion von reinem Indium und Phosphor hergestellt wird.
- Indium(III)oxid (In₂O₃) ist mit Zinn(IV)-oxid (SnO₂) dotiert elektrisch leitend und darüber hinaus ein sehr guter Infrarotreflektor; es kann somit zur Wärmedämmung für Fenster und Solarzellen eingesetzt werden. Diese Anwendung hat heute an Bedeutung verloren.

Toxikologie und andere Gefahren

Es gibt keine Beweise von Gesundheitsschäden durch die industrielle Nutzung von (massivem) Indium⁴. Es besteht für Stäube jedoch eine Inhalationsgefahr, wobei es die Augen und Atemwege reizt. Bei Langzeitexposition gegenüber ionischem Indium besteht die Gefahr von Nierenschäden. Die Absorption im Menschen beträgt 0,5 % bei oraler Aufnahme und 5 % bei Aufnahme über die Atmung (nach Jorgenson / George 2005). Allerdings erscheinen die Angaben über die Wirkungen dieser Substanz auf die menschliche Gesundheit bisher als unzureichend. Die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Indium beträgt 0,1 mg/m³ (Noël 1989, Jorgenson / George 2005). (IFA 2009)

³ CIGS-Solarzellen werden unter anderem CIGSSe-Solarzellen genannt.

⁴ Indium wird bislang als nicht umweltschädlich eingeschätzt und dient deswegen in manchen Fällen der Substitution von Quecksilber in Batterien oder von Blei in Spezialloten (Jorgenson / George 2005).

Im Gegensatz zu massivem Indium ist Indiumpulver ein leichtentzündlicher Feststoff, der nach Entfernung der Zündquelle an der Luft weiterbrennt und als Luftgemisch Explosionsgefahr birgt (ebenso im Kontakt mit Distickstofftetroxid/Acetonitril). Je feiner das Pulver ist, desto grösser ist die Explosionsgefahr. Es kann in gefährlicher Weise mit starken Säuren, Chlor, Phosphor, starken Oxidationsmitteln, Quecksilber(II)bromid, Selen, Tellur, Schwefel unter Feuer- und Explosionsgefahr reagieren. Indium ist praktisch unlöslich in Wasser und nicht flüchtig. Eine indirekte Gefahr droht dadurch, dass Stickstoffdioxid in Anwesenheit von Indium explodieren kann (Jorgenson / George 2005).

Vorkommen

Mit einer Häufigkeit in der Erdkruste von 0,1 ppm⁵ ähnelt Indium diesbezüglich Silber und ist damit als geochemisch seltenes Metall einzustufen (Alfantazi / Moskalyk 2003). Es tritt weitverbreitet auf, dabei in der Regel in geringen Konzentrationen – aufgrund seiner geochemischen Eigenschaften als Spurenelement von sulfidischen Mineralien. In natürlichen Vorkommen ist Indium eng mit den Buntmetallen Zink, Zinn, Kupfer, Blei, Cadmium, aber auch mit den Spurenmetallen Wismut, Germanium und Tellur sowie mit Silber assoziiert (Schwarz-Schampera / Herzig 2002). Bedeutendstes indiumführendes Mineral ist Zinkblende (Sphalerit), doch es kommt auch zu relativ hohen Indium-Konzentrationen in diversen Blei- und vor allem Kupfersulfiden wie Kupferkies (Chalkopyrit), Bornit, Kupferindig (Covellin) und Stannin, daneben in Bleiglanz (Galenit), Enargit, Antimonfahlerz (Tetraedrit) und Kupferglanz (Chalcocit). Als wichtigstes Oxid ist Zinnstein (Kassiterit) zu nennen (Noël 1989).

Die höchsten Indiumkonzentrationen weisen Zinnerze auf mit bis zu 1.000 g/t, wobei derartige Lagerstätten selten sind (Pohl 2005) und an Bedeutung verloren haben. Auch heute noch weisen Zinn- und Wolfram-Ganglagerstätten die höchsten Indiumkonzentrationen auf, jedoch ist die Gewinnung dieses Indiums subökonomisch (Tolcin 2008).

Heute wird Indium fast ausschließlich aus Zinkerzen gewonnen, wobei das bedeutendste Mineral der Sphalerit ist (Jorgenson / George 2005, Tolcin 2008)⁶; durchschnittliche Indiumkonzentrationen dieser Zinkerze sind 50 ppm, übliche Werte sind 1-100 ppm (Alfantazi / Moskalyk 2003). Bekannte Lagerstätten mit hohen Indiumgehalten sind die Huari Zinklagerstätte (Bolivien) sowie die Zinnlagerstätten in Cornwall (Vereinigtes Königreich) und New Brunswick (Kanada) (Noël 1989).

Reserven und Ressourcen von Indium sind aufgrund der auf Zinkrückständen basierenden Primärproduktion abhängig von den indiumführenden Zinkreserven bzw. -ressourcen (Jorgenson and George 2005). Einen geographischen Überblick über diese

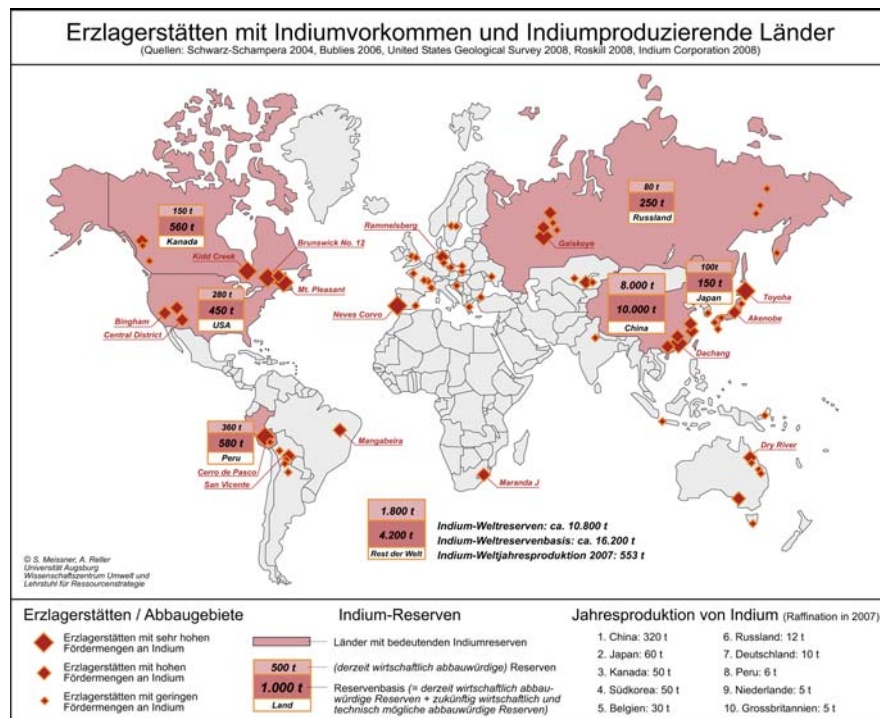
⁵ 0,05 ppm in der kontinentalen Erdkruste bzw. 0,07 ppm in der ozeanischen Erdkruste (Niederschlag / Stelter 2009).

⁶ Gediegenes Indium und die Indium-Mineralie Indit und Roquésit sind unbedeutend aufgrund ihres seltenen Vorkommens (Niederschlag / Stelter 2009).

globalen „Indiumlagerstätten“ liefert ein Fachartikel über Mobiltelefone von Reller et al. (2009) (Abb. III-1).

Die globalen Reserven von Indium wurden im Verlauf der vergangenen Jahren sukzessive höher eingeschätzt: Die jüngste Abschätzung beläuft sich auf ca. 50.000 t (Mikolajczak 2009); bisherige Schätzungen des U. S. Geological Survey zu 11.000 t wurden damit mehr als vervierfacht (Bezugsjahr 2008)(Tolcin 2008)⁷; auch auf diesen Wert wurde innerhalb nur eines Jahres von 2.800 t (Bezugsjahr 2007) erhöht, begründet durch eine Neubewertung der chinesischen Reserven (Rüth 2009)⁸. Bezogen auf die deutschen Indiumreserven wurde im Erzgebirge im Jahr 2009 von einer Lagerstätte mit knapp 1.000 t Indium berichtet (Schön 2009). Abschätzungen für die Ressourcen von Indium liegen nicht vor.

Abb. III-1: Geographische Verteilung bauwürdiger Vorkommen von Indium



Quelle: Reller et al. (2009)

⁷ Im Jahr 2009 werden in den USGS Mineral Commodity Series keine Abschätzungen für Reserven aufgeführt mit dem Hinweis, die Datenlage erlaube keine konsistente Angabe. Ferner werden im Jahr 2010 keine Reserven angegeben (USGS 2009, USGS 2010).

⁸ Der unvermutet rasche Anstieg der globalen Reserven ist bislang meist als Phänomen diskutiert worden. Als Ursache solch sprunghafter Anstiege werden Unsicherheiten bei der Reservenbestimmung angesehen (Rüth 2009, Ziemann et al. 2010). Eine nicht unerhebliche Rolle dürfte dabei der stark schwankende Rohstoffpreis haben. Da dadurch die Nachfrage beeinflusst wird, ergeben sich stark differierende und teils widersprüchliche Angaben zur statischen Reichweite (Bilow / Reller 2009).

III.1.3. Anwendungsbereiche

Die hauptsächlichen Anwendungsbereiche des Indiums sind Dünnschichtbeschichtungen, Legierungen, Lötmetalle, Halbleiter, elektronische Komponenten und der Einsatz als Legierungselement. Historisch wurde Indium anfangs primär zur Beschichtung von Lagern in Hochleistungs-Triebwerken von Flugzeugen eingesetzt (2. Weltkrieg), in den 1970er Jahren dann für Regelstäbe in Atomreaktoren; beide Anwendungsbereiche sind heute kaum mehr relevant für die Nachfrage. Hinzu kamen neue Anwendungen in schmelzbaren Legierungen, Lötmitteln und in der Elektronik (BGR 2008).

Mit Aufkommen der Halbleitermaterialien ITO, Kupfer-Indium-Disulfid und Indiumphosphid seit Ende der 1980er Jahre dominiert der Einsatz in diesen Dünnschichtbeschichtungen zunehmend die gesamten Anwendungen: Wurden 1996 in Dünnschichtbeschichtungen knapp 50 % des Indiums eingesetzt, stieg dieser Anteil seit 2003 rasant an auf 84 % in 2007. Entsprechend entwickelte sich die relative Bedeutung der anderen Anwendungen zurück, vor allem diejenige der Legierungen und Lötmetalle, welche 1996 noch über 30 % ausmachten (Niederschlag / Stelter 2009). Als Konsequenz ist der Indiumverbrauch weitgehend eine Funktion der weltweiten Produktion von LCD (BGR 2008) bzw. von Elektronikprodukten und/oder Fahrzeug- und Flugzeugverkäufen (Alfantazi / Moskalyk 2003).

Dünnschichtbeschichtungen in LCD

Fast alle hochauflösenden Farb-LCD und andere Bildschirme (Handy-Displays, Touchscreens) basieren auf dem Einsatz von Indium (McCulloch 2000). Man unterscheidet bei den LCD die *twist sematic/super-twistsematic LCD* (TN-LCD bzw. STN-LCD) von den höherwertigen *thin-film transistor LCD* (TFT-LCD). TFT-LCD sind zwar teurer, doch auch leistungsfähiger und benötigen pro Display weniger Indium als STN-LCD. Wegen ihrer besseren Bildqualität haben sich TFT-LCD mehr und mehr durchgesetzt (McCulloch 2000, Jakhanwal 2010).

Diese Anwendung nutzt die kombinierten Eigenschaften von ITO, sowohl optisch transparent, als auch elektrisch leitfähig zu sein. ITO besteht zu 90 % aus Indiumoxid und 10 % aus Zinnoxid. Als Substitute für ITO kommen Zinnoxid und Silber-Zinn-Oxid in Frage (Alfantazi / Moskalyk 2003), allerdings mit Abstrichen in der Funktionalität. Aufgrund der Preisvolatilität und drohender Verknappung wird zurzeit intensiv an Ersatzstoffen für ITO geforscht, darunter auch Antimon-Zinn-Oxid (ATO), das erfolgreich als Substituent in LCD getestet wurde (Tolcin 2008)⁹.

Dünnschichtbeschichtungen in Dünnschichtsolarzellen

Dünnschichtsolarzellen sind wesentlich dünner als herkömmliche Silizium-Solarzellen, flexibel im Einsatz und benötigen weit weniger Halbleitermaterialien; Indium kommt in

⁹ Infolge der Sorge um die Verknappung von Indium wurden Substitute für ITO gesucht, beispielsweise aluminium- oder galliumdotiertes Zinnoxid (Niederschlag / Stelter 2009).

Dünnschichtsolarzellen in Form von CIS oder CIGS (vgl. Kap. III.1.2) zum Einsatz (Niederschlag / Stelter 2009). Der Marktanteil von Dünnschichtsolarzellen (aller Typen) betrug im Jahr 2009 < 6 % und weist entsprechend viel Wachstumspotential auf. Herkömmliche Solarzellen können zur Effizienzsteigerung mit CIS dotiert werden, wobei der Indiumgehalt nur ca. 0,02 % beträgt (Sander 2009).

Legierungen

Indium wird in der Elektronik zur Herstellung niedrigschmelzender Lötlegierungen benötigt und dient dabei als Substitut für Blei (Noël 1989). Es existiert eine Vielzahl von indiumführenden Spezialloten mit spezifischen Schmelztemperaturen (Wiese 1981, Greinacher 1987). Daneben wird es in Zahnlegierungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und zur Erhöhung der Farbechtheit eingesetzt (Noël 1989).

Regelstäbe in Kernreaktoren

In Kernreaktor-Kontrollstäben verwendet man Silberlegierungen mit einem Indiumgehalt von 15 % (Noël 1989). Ein möglicher Substituent ist Hafnium (Alfantazi / Moskalyk 2003).

Natrium-Niederdruck-Lampen (SOX lamps)

Eine dünne Indiumschicht auf der Innenseite des Glaskörpers dient dazu, die Effizienz der Lampe zu erhöhen. Hauptabsatzländer sind die Niederlande, Belgien und Großbritannien (Noël 1989).

Oberflächenschutz bei Gleitlagern

Diese Anwendung war bedeutend gewesen, doch heute hat sie keine wesentliche Bedeutung mehr (Pohl 2005).

Halbleiter, Laserdioden und Photodetektoren

Indium wird in diesen Anwendungsbereichen wegen seiner spezifischen optischen Eigenschaften eingesetzt. Als Halbleitermaterialien für die Optoelektronik, für die Thermistortechnik, Infrarotdetektoren und Kondensatoren sind hier vor allem Indiumphosphid, daneben auch Indiumarsenid (InAs) und Indiumantimonid (InSb) zu nennen¹⁰ (Noël 1989, Greinacher 1987). In Halbleitern ist sehr reines Indium erforderlich (Wiese 1981). Eine wichtige Anwendung der indiumführenden Halbleiter sind LED, wobei deren Farbe durch das eingesetzte Halbleitermaterial bestimmt ist.

Als Verbindungshalbleiter gelangt Indium zudem in verschiedenen Solarzellentypen zum Einsatz, wo es durch Galliumarsenid (Alfantazi / Moskalyk 2003), teilweise durch aluminiumdotiertes Zinkoxid, substituiert werden kann. In manchen Fällen ist eine Substitution durch Silizium möglich.

¹⁰ Einige dieser indiumhaltigen Halbleiter sind als toxisch einzustufen, jedoch aufgrund ihres Antimon- bzw. Arsengehaltes und nicht des Indiumgehaltes (Jorgenson / George 2005).

Kühlelement für Mikroprozessoren

Zur leistungsfähigen Kühlung von modernsten, sehr leistungsfähigen Mikroprozessoren wird eine Legierung von Gallium, Indium und Zinn eingesetzt, welche bei Zimmertemperatur flüssig ist (Burns 2008). Diese Anwendung weist keine relevanten Mengen auf.

Weitere Anwendungsbereiche sind *Transistoren*, *Fusibleindiumalloys* und *Alkali-Batterien* (Greinacher 1987, Noël 1989). Bei Alkali-Mangan-Batterien dient Indium als Ersatzstoff für Quecksilber.

III.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

III.2.1. Abbau und Aufbereitung

Indium wird als Nebenprodukt von Schwermetallen gewonnen; ein Abbau von Indium als Hauptprodukt ist bis heute nicht wirtschaftlich (Greinacher 1987, Asian Metal 2008). Da als Ausgangsstoff für die Indiumproduktion Zinkerze stark dominieren (Niederschlag / Stelter 2009), wird im Folgenden die Aufbereitung/Produktion zur Vereinfachung ausgehend von ihnen erläutert. Die jährlich in Form von Zink- und anderen Erzen abgebaute Menge Indium beträgt ca. 1.500 t (Vulcan 2009), wovon jedoch ein Großteil während der Aufbereitung verloren geht.

Der Abbau und die Aufbereitung dieser Erze verursachen zwar Umweltbelastungen, jedoch werden als Ursache des Abbaus und der Aufbereitung im Allgemeinen die Hauptprodukte angesehen (das sind Zink, Zinn, Kupfer und Blei). Eine Allokation der Umweltbelastungen nach Metallerlösen bewirkt, dass dem Indium nur Umweltbelastungen von geringem Umfang zugeordnet werden¹¹. In diesem Sinne wird hier auf eine Untersuchung der Umweltbelastungen verzichtet.

In einer Tonne indiumführendem Zinkerz sind ca. 50 g Indium enthalten (vgl. Kap. III.1.2)¹². Wegen der relativ geringen Indiumkonzentrationen in den Zinkerzen sind die Indiumverluste bei der Aufbereitung beachtlich, insbesondere bezogen auf Erze mit geringen Indiumgehalten. Dies hat im Wesentlichen zwei Gründe:

- Ca. 30 % der gesamten indiumführenden Erze gelangen in Prozesse, die zur Indiumgewinnung ungeeignet sind (Mikolajczak 2009, Vulcan 2009)¹³. Beispielsweise gelangen beim Imperial-Smelting-Prozess 50 % des Indiums in unreines Rohblei (sogenanntes Werkblei), nur die verbliebenen 50 % Indium in den Zinkrückständen werden von geeigneten Anlagen gewonnen.
- Die restlichen 60-70 % werden – überwiegend im Rahmen der Zinkgewinnung – zu Prozessen geführt, die für die Indiumgewinnung geeignet sind (Mikolajczak 2009)¹⁴.

¹¹ Je nach Allokation werden der Gewinnung von Indium 6,9 % zugewiesen (ProBas 2010) bzw. 0,09 % (Classen / Scharnhorst 2009).

¹² Zwar gibt es Lagerstätten mit höheren Indiumkonzentrationen, doch sind diese ökonomisch nicht abbaubar: Aufgrund einer niedrigen Extraktionseffizienz bei der Indiumgewinnung ist bei der Primärproduktion von Indium entscheidend, dass bei den oben genannten Zwischenprodukten aus anderen Produktionslinien das Indium bereits aufkonzentriert ist.

¹³ Classen und Scharnhorst (2009) schätzen über die Berechnung der Indiumgehalte in den Ausgangserzen den Anteil, der in zur Indiumgewinnung ungeeignete Prozesse gelangt, mit 60 % bedeutend höher ein.

¹⁴ In den letzten Jahren wird eine drastische Steigerung von 30 % auf 80 % berichtet (Jorgensen / George 2005, Classen / Scharnhorst 2009), so dass eine durchschnittliche Ausbeute von 60-70 % plausibel ist.

Zwar lässt sich mit technischen Fortschritten die Ausbeute steigern und die Verluste – bei gleicher Konzentration – vermindern (Bilow / Reller 2009); allerdings sind dem möglicherweise ein höherer Energieverbrauch und/oder höhere Umweltbelastungen gegenüberzustellen.

Auf dieser Grundlage wird der resultierende Materialverlust auf 35-45 % geschätzt, d.b. ca. 500-700 t; die übrigen 800-1.000 t gelangen nicht in die Indiumgewinnung.

Tab. III-1: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Abbau und der Aufbereitung von indiumhaltigen Erzen

Prozess	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Abbau und Aufbereitung der Zinkerze als Ausgangsrohstoffe für die Gewinnung von Indium	nicht bestimmt ¹⁵	500-700 t	Anteil, der bei der Aufbereitung der indiumführenden Zinkerze bei der Zinkproduktion verlorenght (also vor der Indiumgewinnung)

III.2.2. Indiumproduktion im Rahmen der Zinkgewinnung

Zu unterscheiden sind die Primärproduktion und die Sekundärproduktion. Es wird aktuell mehr Indium aus der Sekundärproduktion (Recycling von Zwischenprodukten) gewonnen als aus der Primärproduktion (Verarbeitung von Nebenprodukten der Aufbereitung von Buntmetallerzen). Da ca. 1.000 t Indium als ITO rezykliert werden, wird geschlossen, dass die obengenannten Angaben sich ausschließlich auf die Primärproduktion von Indium beziehen.

Primärproduktion von Indium

Die weltweite Primärproduktion von Indium steigt seit einigen Jahren an und betrug im Jahr 2007 573 t gegenüber 392 t im Jahr 2004 (Tolcin 2009); heute ist der mit Abstand wichtigste Produzent China (knapp 60 % der globalen Produktion), weitere wichtige Produzenten sind Japan, Kanada, Südkorea und Belgien (Reller et al. 2009)¹⁶.

Hauptausgangsprodukt der Primärproduktion von Indium sind Nebenprodukte metallurgischer Prozesse (Rückstände, Flugaschen, Schlacken), insbesondere der Schmelzprozesse der Zinkgewinnung aus indiumhaltigen Zinkerzen (Noël 1989, Niederschlag / Stelter 2009), mengenmäßig untergeordnet analog auch aus Nebenprodukten der Blei- und Zinnengewinnung (nach Classen / Scharnhorst 2009, BGR 2008, Pohl

¹⁵ Die Vorkette der Gewinnung und Aufbereitung von Zinkrückständen wurde vereinfachend vollständig zur Gewinnung und Aufbereitung von Zink alloziert. Begründung: Classen und Scharnhorst (2009) führen eine Allokation nach Metalllösungen durch, wobei lediglich 0,09 % der Belastung dem Indium angerechnet wird.

¹⁶ Es gibt zwei Produzenten von sekundärem Indium in den Vereinigten Staaten, deren Produktionsdaten jedoch nicht veröffentlicht sind.

2005). Aufgrund der niedrigen Ausgangskonzentrationen und der natürlichen Schwankungen der Zinkerze sind die Prozesse zur Indiumgewinnung in hohem Maß abhängig von der Zusammensetzung der Nebenprodukte – und damit auch der Zinkerze, denn die Indiumgewinnung erfolgt nahe den entsprechenden Abbauprozessen (Classen / Scharnhorst 2009). In der Folge handelt es sich um Prozesse, die in der Regel anspruchsvoll und komplex sind, da ein angepasstes Vorgehen mit einer geeigneten Kombination einer Vielzahl von chemischen und hüttentechnischen Verfahren anzuwenden ist (Greinacher 1987). Letztlich sind die Produktionsverfahren hütten-spezifische Entwicklungen, die verfahrenstechnisch abgestimmt sind auf die zahlreichen individuellen Ausgangsstoffe (Wiese 1981).

Im Jarosit-Prozess, einem bedeutenden Prozess der Indiumgewinnung aus Zinkerzen, können beispielsweise bis zu ca. 60 % des Indiums gelöst werden. Auf dieser Basis und weiteren Literaturangaben wird geschätzt, dass weltweit ca. 50 % des Indiums gewonnen werden, das in zur Indiumgewinnung geeignete Prozesse geführt wird (Jorgensen / George 2005, Classen / Scharnhorst 2009, Vulcan 2009).

Laut Aussage der Indium Corporation können heute lediglich 30 % des in Erzen abgebauten Indiums gewonnen werden (Vulcan 2009); bezogen auf die jährliche Primärproduktion (1.500 t/a) wären dies ca. 450 t. Da Vulcan jedoch kein Bezugsjahr dafür angibt, kann kein Widerspruch zur vom U. S. Geological Survey für das Jahr 2007 berichteten Menge festgestellt werden (Vulcan 2009, Tolcin 2009). Für diese Studie wird daher von der vom U. S. Geological Survey geschätzten Primärproduktion von ca. 600 t ausgegangen.

Der Rest des Indiums, der in zur Indiumgewinnung geeignete Prozesse geführt wird, verbleibt in indiumführenden Rückständen, deren Indiumfracht bisher grob auf ca. 500 t/a geschätzt werden (Mikolajczak 2009). Aus Gründen der Indiumbilanzierung des Prozesses Produktion wird dieser Wert als leicht zu hoch eingeschätzt und in dieser Studie auf 350-550 t/a geschätzt.

Im Folgenden werden einige spezifische Aspekte der Primärproduktion näher beschrieben.

Produktion aus gebrannter Zinkblende/Zinkoxidrauch¹⁷:

Aus kalzinierter bzw. gebrannter Zinkblende wird in einem ersten Schritt Indiumschwamm hergestellt, aus dem anschließend metallisches Indium produziert wird. Der Ablauf lässt sich vereinfacht wie folgt darstellen (Noël 1989):

¹⁷ Hier dargestellt ist der Produktionsprozess der Anaconda Copper Mining Company.

- Ein ähnliches Verfahren ist in *Abb. III-2* zur Veranschaulichung dargestellt, um die Abhängigkeiten vom Zinkgewinnungsprozess zu veranschaulichen (hier: Indiumproduktion integriert in das Kidd-Creek-Verfahren).

The diagram illustrates the chemical processing of zinc concentrate at the Kidd Creek Zinc Plant. The process begins with **Concentrate Roasting**, which generates **Sulphuric Acid** and feeds into the **Leaching** stage. The **Leaching** stage produces **Copper Cake to Indium Plant**, which is then processed in the **Purification** stage. The **Purification** stage yields **Cadmium Metal** for **Sales** and feeds into the **Electrolysis** stage. The **Electrolysis** stage produces **Zinc Metal** for **Sales** and feeds into the **Solvent Extraction** stage. The **Solvent Extraction** stage produces **Indium Metal** for **Sales** and feeds into the **Silver-Lead Residue** stage. The **Silver-Lead Residue** stage produces **Silver-Lead Residue** for **Sales** and feeds into the **Indium Leaching** stage. The **Indium Leaching** stage produces **Cottrell Dust from Copper Smelter** and feeds into the **Leaching** stage. The **Leaching** stage also produces **Jarosite Residue**, which is sent to **Tailings Impoundment**.

Indium **Materialeffizienz & Ressourcen**schonung

Quelle: Jorgenson und George (2005)

Der Indiumschwamm wird über erneutes Laugen mit Chlorwasserstoff (HCl), Reinigung mittels Bariumchlorid (BaCl_2), Natriumhydroxid und Schwefelwasserstoff sowie Elektrolyse in metallisches Indium überführt, seltener direkt über Schmelzprozesse. Es treten relevante Indiumverluste bei der Laugung mit Schwefelsäure auf, die ca. 50 % betragen können (Chegrouche et al. 2001, Classen / Scharnhorst 2009). Zudem ist zu beachten, dass grundsätzlich die Qualität der Prozesse zur Konzentrierung bzw. Raffination von der „passgenauen“ Einstellung der Prozesse auf die Rohstoffe abhängen. Wechselnde Rohstoffquellen erschweren dies und damit auch die Minimierung der Materialverluste und der Umweltbelastungen (vgl. Box 1). Es drohen Gewässerverschmutzungen durch Cadmium, Arsen, Thallium und Ammoniumsalze (Wiese 1981). Darüberhinaus droht bei Versorgung mit wechselnden Rohstoffen die Effizienz zu sinken, da die Optimierung des Prozesses nicht in gleicher Weise abgeschlossen werden kann.

Box 1: Produktionsstruktur von Indium

Es gibt ca. 30 bis 40 Produktionsstätten weltweit, die Indium in handelbarer Form bzw. seine Legierungen herstellen (Jorgenson / George 2005). In Deutschland wird Indium aus sekundären Rohstoffen von den Firmen PPM Pure Metals GmbH und Aurubis AG¹⁹ hergestellt. Aurubis verbraucht sein Indium zur Produktion von Photovoltaikzellen. In Belgien produziert die Firma Umicore knapp 50 t/a Indium, meist durch Gewinnung aus Rückständen der Produktion von anderen Metallen (Rüth 2009).

Raffination

Ein häufiges Zwischenprodukt der Produktion ist Indiumschwamm mit Konzentrationen bis zu 99,5 % Indium; diese Reinheit reicht jedoch in der in der Regel nicht aus, da der Funktionswerkstoff Indium für die spezifischen Anwendungen beispielsweise in der Elektrotechnik oder der Halbleiterindustrie in höchster Reinheit erforderlich ist (Greinauer 1987, Pohl 2005). Daher wird zusätzlich eine elektrolytische Raffination durchgeführt. Gehen die Anforderungen darüber hinaus, d. h. Konzentrationen bis 99,99999 % (7N), so sind weitere Verfahren erforderlich wie mehrstufige Raffinationen, eine Vakuumdestillation (bei 1.400 °C) oder sogenanntes Zonenschmelzen.

Ionenaustauschverfahren

Eine zusätzliche Möglichkeit der Reinigung ist der Ionenaustausch, wobei zwei Verfahren unterschieden werden (Wiese 1981):

- Bei Festbett-Ionenaustauschverfahren, die einen hohen spezifischen Chemikalienaufwand erfordern, fallen niedrigkonzentrierte Lösungen an, so dass die Material-

¹⁹ ehemals Norddeutsche Affinerie AG

verluste relativ hoch sind²⁰. Abwasserbelastungen drohen bei Einsatz von Ammonsalzen als Elutionsmittel.

- Bei Ionenaustauschern mit Flüssig-Flüssig-Extraktion können organische Lösungsmittel das Abwasser belasten; auch erfordern die Arbeitsplätze einen angepassten Arbeitsschutz.

Mehrere Hüttenwerke deponieren die indiumhaltigen Aufbereitungsrückstände separat. Aufgrund des großen Aufwandes zur Indiumextraktion wurden diese Rückstände nicht behandelt. Bei entsprechender Marktlage können diese Deponiekörper gezielt aufbereitet werden. Die Rückstände umfassen 15.000 t Indium und werden jährlich um ca. 500 t Indium erhöht (Mikolajczak 2009). Sobald geeignete kostendeckende Abbaustrukturen verfügbar sind, können derartige „sekundäre Lagerstätten“ abgebaut werden (Hagelüken / Meskers 2010).

Tab. III-2: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der primären und sekundären Indiumproduktion

Prozess	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Rösten von Rückständen der Zinkproduktion	Energieverbrauch; Schwefelsäure-Emissionen (bei sulfidischen Erzen)		Rösttemperatur bis 900 °C, bis 4 h
Säuren-Extraktion Zinkblende/Rückstände	Schwefelsäure (verd.); ca. 0,15 kg Schwefelsäure (25 %)/kg Indium, Emission teils als Säure-Nebel, flüchtige organische Verbindungen; Einsatz von organischen Lösungsmitteln ²¹	bis 50 %	
Ausfällen	Natriumhydrogensulfit	vernachlässigbar	
Basen-Extraktion	Natriumhydroxid (konz.)	vernachlässigbar	
Abtrennung Schwermetalle	Schwefelwasserstoff; Abwasserbelastung durch Cadmium, Arsen, Thallium und Ammoniumsalzen ^{20,22}	vernachlässigbar	
elektrolytische Raffination	Chlorgas-Emission; Energieverbrauch: 0,2-0,5 kWh/kg Indium ²²	vernachlässigbar	Chlorgas-Emission ist vermeidbar durch Zweikammerzelle
Festbettionenaustauschverfahren	Ammonsalze im Abwasser	relativ hoch	
Ionenaustauschern mit Flüssig-Flüssig-Extraktion	organische Lösungsmittel im Abwasser	vernachlässigbar	

²⁰ Die Materialverluste beim Ionenaustauschverfahren konnten nicht quantifiziert werden.

²¹ nach Classen und Scharnhorst (2009)

²² Gemäß Noël (1989) ist uneindeutig, ob in diesem Prozess oder bereits zuvor die Schwermetallbelastungen auftreten können.

Prozess	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Vakuum-Destillation	Energieverbrauch > 0,5 kWh/kg Indium; Schutzgas vernachlässigbar ²²	vernachlässigbar	
Total		350-550 t	

Quelle: abgeleitet von Noël (1989)

III.2.3. Produktion indiumhaltiger Produkte

Indium wird in diversen Produkten als Funktionswerkstoff eingesetzt. Die bedeutendsten Produkte hinsichtlich des Indium-Einsatzes werden im Folgenden erläutert:

LCD-Bildschirme

ITO ist in LCD enthalten (siehe Kap. III.1.3). Der hauptsächlich angewandte Prozess zum Beschichten der Targets²³ wird *sputtering* genannt. Der größte Teil des ITO wird zum *sputtering* des Target-Materials eingesetzt; ein kleinerer Teil pures Indium wird als Bonding-Material eingesetzt, um das ITO an die Rückseite des Displays zu befestigen. Ein solches Target kann bis zu tausend Mal zum Beschichten von Gläsern mit ITO genutzt werden, denn die Glasbeschichtung ist < 1 µm dünn; bei STN-LCD beträgt sie 2 x 300 nm, bei TFT-LCD beträgt sie 280 nm (McCulloch 2000). Ein Flachbildschirm (32 Zoll) enthält ca. 0,18 g Indium (nach Niederschlag / Stelter 2009).

In Japan, das als großer Elektronik- und Bildschirmproduzent der Hauptverbraucher von ITO ist, stammt das Gros des Indiums in der ITO-Produktion aus der Sekundärproduktion (ITO rezykliert aus Produktionsschrotten der LCD-Produktion).

Bei der Produktion von Bildschirmen treten indiumhaltige Abfälle im Wesentlichen in zwei Stufen auf (Abbildung 3): Zum einen werden aus technologischen Gründen nur ca. 30 % der ITO-Targetmasse tatsächlich für den Prozess genutzt; die anderen 70 % bleiben als unverbrauchte, da nicht nutzbare Targetmasse zurück²⁴. Letztere gelangt durch eine Rückgewinnung, für welche sehr ausgereifte Anlagen erforderlich sind, und nach kurzer Bearbeitung erneut als ITO-Targets in den Produktionsprozess der LCD zurück (Meskers et al. 2010, van den Broeck 2009)²⁵.

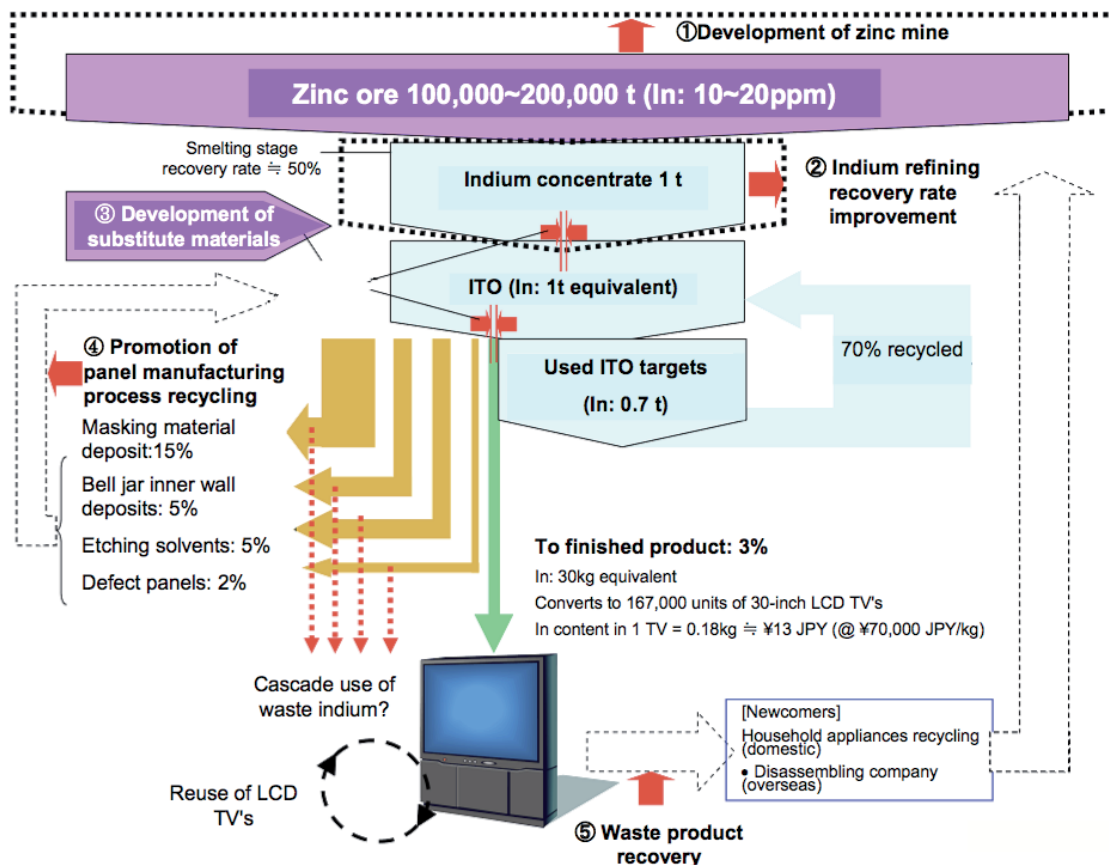
²³ Targets sind feste Körper, die an der Oberfläche durch Teilchenbeschuss zerstäubt werden und als Ausgangsmaterial für die gewünschte Schicht auf einem weiteren Festkörper dienen, das sogenannte Substrat. Die Herstellung von großen Sputtering-Targets ist in der Regel aufwendig; die Firma Japan Energy kann solche Targets mit einer Größe bis zu 81 cm x 91 cm herstellen (McCulloch 2000).

²⁴ Seit einigen Jahren werden zunehmend sogenannte rotary targets eingesetzt, welche eine wesentlich höhere Ausnutzung der Targetmasse erlauben (bis zu 90 %) (Hagelüken 2011).

²⁵ In Deutschland ist grundsätzlich die Sammlung von Kleinmengen von Indiumrückständen in Sammelbehältern vorgesehen, um eine Wiederverwendung oder ein Recycling zu ermöglichen

Zum andern gelangen beim *sputtering* von den verbrauchten Indiummengen aufgrund Prozessineffizienz nur ca. 10 % auf die Glassubstrate, während die anderen knapp 90 % als Produktionsabfall auftreten, z.B. Abscheidungen auf Masken, Abscheidungen in den Anlagen und in Ätzlösungen, oder auf defekten Displays verbleiben (Kawamoto 2008). Grundsätzlich sind diese indiumhaltigen Abfälle aus dem *sputtering* rezyklierbar, doch aufgrund der vorhandenen Datenlage ist der Umfang, in dem diese Fraktionen rezykliert werden, nicht beurteilbar; zudem spielt für eine auf das Kalenderjahr bezogene Bilanzierung eine Rolle, wie häufig derartige Abfälle innerhalb eines Jahres rezykliert werden, um daraus die akkumulierten Verluste zu bestimmen. Aufgrund dessen werden in der LCD-Produktion relevante Recyclingpotentiale für das Indium gesehen.

Abb. III-3: Indium im Lebenszyklus eines Flachbildschirms. Darstellung der Materialverluste als orangene Flüsse



Quelle: Kawamoto (2008)

Dünnschichtsolarzellen

CIS und CIGS werden in Dünnschichtsolarzellen eingesetzt (siehe Kap. III.1.3). Der Aufbau dieser Solarzellen ist aufgrund seiner Vielschichtigkeit komplex; der Gehalt von

(GESTIS 2009).

Indium beträgt ca. $1,45 \text{ g/m}^2$ (Niederschlag / Stelter 2009).

Mobiltelefone

Indium ist ein Spurenstoff in Mobiltelefonen (Reller et al. 2009), wo es in LCD verwendet wird. Im Jahr 2010 wurden bereits 1,6 Mia. Mobiltelefone verkauft bei weiter rasant wachsendem Mobiltelefonmarkt (Hagelüken 2011); die Produktion dieser Menge Mobiltelefone entspricht einem Einsatz in diesem Bereich von jährlich ca. 3 t Indium.

Japan ist aufgrund seiner bedeutenden Rolle im Elektronikbereich seit Jahren der größte Konsument von Indium – es verarbeitet im Jahr 2002 ca. 60 % des weltweiten Verbrauchs, gefolgt von den Vereinigten Staaten mit 21 % (nach Kawamoto 2008). Der weltweite Verbrauch im Jahr 2004 wurde auf Basis dieser Daten durch Hochrechnung berechnet (Tab. III-3). Es ist jedoch zu beachten, dass der Markt sich sehr rasch entwickelt. Beispielsweise wuchs der Markt für LCD-Fernsehbildschirme rasant an: Im Jahr 2006 wurden 46 Mio. verkauft, im Jahr 2008 bereits 98 Mio. (Bilow / Reller 2009).

Tab. III-3: Verteilung des Einsatzes von Indium im Jahr 2004 auf verschiedene Anwendungsbereiche, in t pro Jahr, für die Vereinigten Staaten, Japan und die Welt (geschätzt);
*: einschließlich Einsatz von 35 t Indium in bonding agents, zur Befestigung der Targets auf den Bildschirmen

Anwendungsbereiche	USA	Japan	Welt
Dünnschichtfilme	49	505*	684
Legierungen und niedrigschmelzendes Lötmetall	33	6	48
elektrische Komponenten und Halbleiter	14	12	32
Forschung und übrige Nutzungen	4	16	25
Total	100	541	789

Quelle: nach Alfantazi und Moskalyk (2003), Tolcin (2008), Kawamoto (2008); eigene Abschätzung des weltweiten Einsatzes auf Basis der Daten für Japan und die Vereinigten Staaten, 2004

Die Hochrechnung ergibt für das Jahr 2004 einen weltweiten Indiumeinsatz von knapp 800 t Indium. Dies ist deutlich mehr als die jährlich knapp 600 t Indium, die für die Primärproduktion für das Jahr 2007 angegeben wird – trotz tendenziell steigendem Einsatz. Aufgrund der Datengrundlage dieser beiden Schätzungen wird in dieser Studie der Wert für die Primärproduktion (jährlich 600 t Indium) als plausibler bewertet. Die Abweichung kann teils durch die jährlichen Schwankungen des Umsatzes der rezyklierten Mengen begründet werden.

III.2.4. Nutzung

Die Nutzung von Indium bei Endverbrauchern verteilt sich auf die diversen Anwendungen (vgl. Kap. III.1.3). Allerdings ist die heutige weltweite Verteilung des Indiums auf

Endnutzungen nicht genügend bekannt. In der Nutzungsphase sind keine Umweltbelastungen und Materialverluste von Indium bekannt.

III.2.5. Recycling

Generell nehmen die Recyclingaktivitäten hinsichtlich Indiums zu (Bilow / Reller 2009). Es ist dabei das Recycling von Neuschrotten und von Altschrotten zu unterscheiden. Das Recycling von Neuschrotten ist für Indium viel bedeutender als jenes von Altschrotten, einerseits aufgrund der relativ großen Menge Indium in den Neuschrotten, andererseits aufgrund der erleichterten Rezyklierbarkeit gegenüber Altschrotten. Angaben für die globalen Recyclingmengen von Indium sind nicht verfügbar.

Neuschrotte

Für Neuschrotte gibt es bereits rentable Rückgewinnungsmöglichkeiten; die Indiumkonzentrationen und die auftretenden Indiummengen sind im Vergleich zu Altschrotten hoch. Rückgewinnungsmöglichkeiten gibt es sowohl bei der Herstellung von CIS/CIGS-Solarzellen, als auch von LCD. Beispielsweise können hochspezialisierte Recyclinganlagen mittlerweile auch das Indium aus z.B. hochwertigen CIGS-Schrotten rückgewinnen (Meskers 2010), welche bei der Herstellung von CIGS-Solarzellen beim *sputtering* mit Indium, Gallium, Selen und Kupfer anfallen. Diese Niederschläge werden von den Wänden der Sputter-Kammern abgekratzt und gesammelt (sogenannte *scrapings*) (Hagelüken 2011).

Neuschrotte weisen Recyclingraten von durchschnittlich 70 % auf (Niederschlag / Stelter 2009); dies gilt auch für ITO-Targets (Mikolajczak 2009). Das meiste Indium wird daher als ITO rückgewonnen (Abb. III-3). Das ITO-Recycling findet konzentriert in Japan, China und der Republik Korea statt, also dort, wo auch die ITO-Produktion konzentriert ist (Tolcin 2008). Das bestentwickelte Recyclingsystem für Indium ist in Japan zu finden. Der Konzern Dowa rezykliert 200 t/a und ist damit eines der großen Recyclingunternehmen (Rüth 2009).

Die Menge Indium, die durch Rückgewinnung aus den ITO-Targets gewonnen wird, erreichte nahezu 1.000 t/a (Mikolajczak 2009). Die Menge der Materialverluste ist weiterhin unbestimmt. Gemäß Abbildung 3 gelangten ca. 90 % des nicht rezyklierten ITO (bezogen auf LCD) in diverse Verlustfraktionen. Dies konnte nicht abschließend auf Plausibilität geprüft werden.

Altschrotte

Wegen der geringen Indiumkonzentrationen ist das Recycling von Altschrotten erschwert²⁶ (Rüth 2009). Das Metallrecycling aus Solarmodulen ist auch heute noch in

²⁶ Ein 32-Zoll-LCD-Flachbildschirm enthält ca. 0,18 g Indium, was lediglich einem Indiumwert von €0,08 entspricht (Niederschlag / Stelter 2009).

vielen Fällen unrentabel, da durch die Laugung eine Lösung von einem Gemisch von Metallen entsteht, das aufwendige Trennprozesse erfordert, beispielsweise mehrstufige Flüssig-Flüssig-Extraktionen. Ebenso ist das Recycling von Indium in LCD noch weitgehend unrentabel (Niederschlag / Stelter 2009) und noch nicht ausgereift; heute wird aus EE-Schrotten überwiegend Gold und Kupfer rückgewonnen (Rüth 2009) – in Schwellenländern häufig unter sehr einfachen Bedingungen. Hierbei ist davon auszugehen, dass das Indium komplett verloren geht (die Bildschirme gelangen in die Müllverbrennungsanlagen).

Beim Recycling von Indium aus LCD sind hochentwickelte Recyclingprozesse erforderlich; daneben ist der sichere Umgang mit den Quecksilbergehalten der LCD-Hintergrundbeleuchtung von hoher Relevanz (Meskers et al. 2010). Die Rückgewinnung von Indium aus Altschrotten hat sich bisher teils in Japan etabliert; es ist von neuen Recyclingprozessen für LCD berichtet worden, bei denen nach Brechen des Glases eine Indiumextraktion vorgenommen wird, welche kostengünstig und einfach ist (Kawaguchi 2008). Im Jahr 2010 wurden auch in Europa entsprechende Aufbereitungsprozesse für sogenannte *sputtering targets* zur Marktreife entwickelt (Meskers et al. 2010, Hagelüken / Meskers 2010).

Seit April 2009 gilt in Japan eine Verordnung, nach der von den Herstellern auch LCD- und Plasma-Fernsehergeräte wiederzuverwerten oder wiederzuverwenden sind. Gleichzeitig soll der Einzelhandel dafür sorgen, die Lebensdauer dieser Geräte durch Wiederverkauf zu erhöhen (Aritake 2008). Das japanische Ministerium für Wirtschaft, Handel und Industrie und das japanische Ministerium für Umwelt erwarten allgemein, dass die Wiedernutzungsrate für Flachbildfernseher bedeutend höher ist als für die auslaufenden Röhrenmodelle, da sie mehr Teile aufweisen, die wiederverwendet werden können (Aritake 2008). Daneben wurde auch das Recycling von Indium (neben Gallium) aus verbrauchtem Halbleitermaterial berichtet (Noël 1989). In Deutschland gibt es keine nennenswerte Indium-Rückgewinnung.

Die Materialverluste aus EE-Schrotten und Photovoltaik-Schrotten sind aufgrund des zurzeit noch geringen Anfalls indiumführender Altschrotte ebenfalls gering.

Tab. III-4: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Recycling von Indium

recyklierter Stoffstrom	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
ITO <i>sputtering targets</i> (bei der LCD-Produktion)	keine bekannt	Neuschrotte: vermutlich gering Altschrotte: gering	Der Verbleib des Indiums und damit die Materialverluste sind nicht ausreichend bestimmt

Sekundärproduktion von Indium

Die Sekundärproduktion von Indium basiert vor allem auf der Rückgewinnung des Indi-

ums von indiumhaltigen Elektronikprodukten bzw. -bestandteilen. Dies umfasst einerseits Bauteile, die aus der Produktion anfallen (Neuschrott), andererseits die entsorgten Bauteile (oder Produkte) nach der Nutzungsphase (Altschrotte).

Produktion aus sekundärem Zinkoxid

Aus sekundärem Indiumoxid wird zuerst Roh-Indiumhydroxid hergestellt, um es anschließend zu Indiumzement weiterzuverarbeiten (Noël 1989) (vgl. Tab. III-2):

1. Vorlaugung mit Schwefelsäure (verd.),
2. Laugung des Rückstandes mit Chlorwasserstoff (verd.),
3. Neutralisierung des Filtrats, anschließend Ausfällung,
4. Laugung des Rückstandes mit Natriumhydroxid; man erhält Roh-Indiumhydroxid,
5. Laugung des Roh-Indiumhydroxids mit Chlorwasserstoff (verd.),
6. Zweistufige Abtrennung von Störstoffen durch Eisen-/Indium-Zementation und
7. Zementation von Indium mit Aluminium; man erhält Indiumzement.

Auch der hergestellte Indiumzement ist für die meisten Anwendungen nicht ausreichend rein. Die benötigte Reinheit wird durch eine anschließende Raffination plus gegebenenfalls Ionenaustausch erreicht (siehe Kap. III.2.2).

III.2.6. Indium in die Deponien

Indium wird aufgrund seiner Seltenheit und seines relativ hohen Wertes nicht in metalischer Form deponiert. Jedoch gelangen indiumführende Elektronikschrottfractionen teilweise via Müllverbrennung oder mechanisch-biologische Abfallbehandlung auf Deponien. Da der Eintrag von Indium aus Produktion, Nutzung und Recycling in die Umwelt vernachlässigbar ist (vgl. Kap. III.2.7), ist davon auszugehen, dass der größte Teil der Verluste aus diesen Prozessen in den Deponien akkumuliert.

Tab. III-5: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste durch Eintrag von Indium in die Deponien

Fraktion/Deponietyp	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Elektro- und Elektronikschrott auf Deponien	unbekannt	unbekannt	Im Allgemeinen können durch die Behandlung von EE-Schrotten Umweltbelastungen auftreten ²⁷

In Deutschland sind Indiumabfälle wenn möglich zu verwerten; wenn eine Verwertung

²⁷ Auf eine Betrachtung der Umweltbelastungen, die im Rahmen der Behandlung von EE-Schrotten auftreten können, wird hier verzichtet. Nur ein Teil der Elektronikverwerter gewinnen Indium zurück. Auch wenn Indium rückgewonnen wird, ist davon auszugehen, dass in den meisten Fällen die Rentabilität auf der Rückgewinnung anderer Wertstoffe beruht.

nicht möglich ist, müssen sie unter Beachtung der örtlichen behördlichen Vorschriften beseitigt werden (IFA 2009). Indium gilt in Deutschland als „gefährlicher Abfall“ nach der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV).

III.2.7. Indium in die Umwelt und andere Senken

Der bedeutendste Eintrag in die Umwelt bzw. andere Senken ist der Anteil der indiumführenden Zinkerze, der nicht in Prozesse gelangt, die zur Indiumgewinnung geeignet sind. Es handelt sich um 500-700 t/a.

Trotz zahlreicher Anwendungsgebiete treten daneben keine relevanten Indiumverluste in die Umwelt auf, da Indium nur in geringen Mengen umgesetzt wird und es praktisch nicht wasserlöslich oder flüchtig ist.

Die freigesetzten Indiummengen sind daher relativ gering. Bislang sind keine relevanten Umweltbelastungen durch Indium bekannt.

III.3. Fazit

III.3.1. Verbesserungspotential

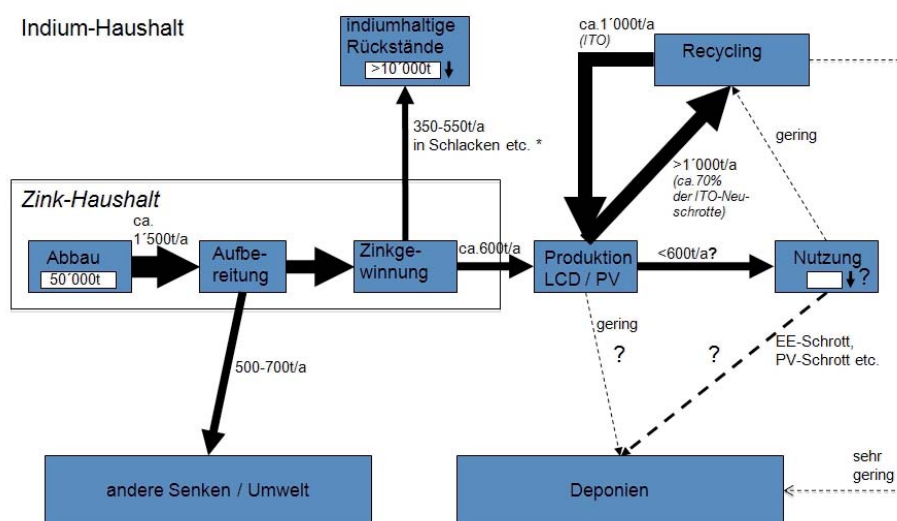
Umweltbelastungen

Die Untersuchung entlang des Lebensweges von Indium ergibt, dass die hauptsächlichsten Umweltbelastungen von der Produktion ausgehen. Hingegen sind bislang während und nach der Nutzung keine relevanten Belastungen von Indium und seinen Verbindungen erkennbar.

Materialverluste

Materialverluste treten hauptsächlich in der Primärproduktion/Erzaufbereitung und in der Sekundärproduktion auf. Während der Nutzung treten keine relevanten Verluste von Indium auf, jedoch wird weltweit bislang nur ein sehr kleiner Teil des Indiums in Endprodukten rezykliert (Abb. III-4).

Abb. III-4: Stoffhaushaltssystem Indium mit jährlichen Flüssen. Bezugsraum: Welt. LCD: liquid crystal display, PV: Photovoltaik, EE-Schrott: Elektro- und Elektronikschrott, ITO: Indium-Tin-Oxide.
*: Die Verluste sind prozessabhängig: Sowohl bei pyrometallurgischer, als auch bei hydrometallurgischer Gewinnung treten relevante Verluste auf.



Die Materialverluste, die in der Primärproduktion auftreten, werden in der vorliegenden Fachliteratur nicht hinsichtlich der Verbesserungspotentiale diskutiert. Ein Teil der Materialverluste tritt in den Prozessen der Zinkgewinnung auf, die zwar als Vorprozesse der Indiumgewinnung zu verstehen sind, doch bislang ausschließlich hinsichtlich der Gewinnung von Zink optimiert sind. Bei steigenden Preisen für Indium dürfte der Anreiz, diese auch an Indium auszurichten, steigen. Materialverluste, die in der Sekun-

därproduktion auftreten, werden zunehmend hinsichtlich ihres Verbesserungspotentials beleuchtet; beispielsweise werden derartige Möglichkeiten von Hagelüken und Messers (2010) qualitativ beschrieben.

Schwierigkeiten bei der Rezyklierung von Altschrotten ergeben sich daraus, dass Indium einerseits in den Endprodukten sehr gering konzentriert ist und andererseits nicht mit anderen hochwertigen Metallen²⁸ bzw. Werkstoffen vergesellschaftet ist; so trägt neben Indium kein weiteres Metall bei der Rückgewinnung von LCD-Flachbildschirmen zur Rentabilität bei – im Gegensatz zu beispielsweise Leiterplatten, bei denen in integrierten Metallhütten diverse Metalle rückgewonnen werden können (Hagelüken 2011). Wird das Indium nicht gezielt rezykliert, so droht ein Verlust vorwiegend in die Deponien, wobei dieses Indium kaum mehr rückgewonnen werden kann (Reller et al. 2009). Der Rücklauf von indiumführender Elektronik, z.B. LCD-Flachbildfernseher, ist zurzeit noch sehr gering, doch bald ist mit stark ansteigenden Stückzahlen zu rechnen, wodurch positive Skaleneffekte erwartet werden. Durch Konzentrierung der LCD in einem angepassten Sammelsystem lässt sich möglicherweise die Rentabilität ausreichend steigern, so dass die Rückgewinnung von Indium lohnend wird (Angerer et al. 2009).

III.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Die *Minor Metals Trade Association* repräsentiert Firmen, die sich im Handel jener Metalle betätigen, die nicht an der *London Metal Exchange* (LME) gehandelt werden, wozu auch Indium zählt. Dennoch ist die Datenlage bezüglich des Indiums als relativ schlecht einzustufen. Zwar stieg nach dem Jahr 2000 die Zahl der Fachartikel zu Indium stark an, nicht jedoch diejenige der Primärquellen. Zeitreihen sind selten, da die Recherchen einiger Artikel sich nur auf ein Stichjahr beschränken.

Die Umweltbelastungen bei der Indiumproduktion sind nur bedingt quantifizierbar, da die Produktionsprozesse relativ neu entwickelt sind und in der öffentlich zugänglichen Fachliteratur wenig diskutiert werden, insbesondere hinsichtlich der eingesetzten Stoffmengen. In der Praxis wird eine Vielzahl von verschiedenen Verfahren zur Produktion von Indium eingesetzt, doch nur einzelne davon werden in der Fachliteratur vorgestellt und diskutiert, teils missverständlich und unklar²⁹.

In der ecoinvent-Datenbank, die zur Beschreibung der Primärproduktion herangezogen

²⁸ Man spricht hier von sogenannten *paying metals*, da diese die Recyclingkosten für die Rückgewinnung bestimmter Bauteile abdecken und damit eine rentable Rückgewinnung mehrerer im Bauteil enthaltener Metalle erlauben.

²⁹ Aufgrund der vorliegenden Referenzlisten wird vermutet, dass die japanischsprachige Fachliteratur zusätzliches Wissen bereitstellen könnte. Eine Auswertung japanischsprachiger Fachliteratur ist hier nicht möglich gewesen.

wurde, wird die Umweltbelastung der Indiumraffination mangels spezifischer Prozesskenntnisse überwiegend von derjenigen der Kupferproduktion abgeleitet (Classen / Scharnhorst 2009). Eine Bewertung, inwiefern diese Vereinfachung zutreffend ist, war aufgrund der verfügbaren Daten nicht möglich.

III.4. Danksagung

Für kritische Durchsicht und punktuelle Ergänzungen wird Dr. Christian Hagelüken, Umicore Precious Metals Refining, gedankt.

III.5. Referenzen

- Alfantazi, A. M. / Moskalyk, R. R. (2003): Processing of indium: a review. *Minerals Engineering*, Vol. 16, 687-694
- Angerer, G. / Marscheider-Weidemann, F. / Lüllmann, A. / Erdmann, L. / Scharp, M. / Handke, V. / Marwede, M. (2009): Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Schlussbericht vom 02.02.2009, Studie des Fraunhofer Instituts für System- und Innovationsforschung (ISI) und des Instituts für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT)
- Aritake, T. (2008): Japanese Ministries Seek Recycling Mandate for Flat-Panel Televisions. *Asia and the Pacific*, Vol. 31, Nr. 21, 950
- Asian Metal (2008): 2007 Annual Report on Chinese Indium Market. Asian Metal Ltd; http://www.asianmetal.com/report/en/2007In_en.pdf (26.02.2011)
- BGR [Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe] (2008): Indium – ein Rohstoff der Hochtechnologie. Beitrag zum Projekt: Indium – Metallogenetische und lagerstättenkundliche Stellung in Massivsulfidlagerstätten Kanadas, Südafrikas und Chinas; http://www.bgr.bund.de/nr_326194/DE/Themen/Min_rohstoffe/Projekte/Fachbeitraege/FB__Indium/Indium.html (15.07.2008), neu auf http://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Projekte/Rohstoff-Forschung-abgeschlossen/Indium.html
- Bilow, U. / Reller, A. (2009): Engpässe bei Hightech-Metallen. *Nachrichten aus der Chemie*, Vol. 57, Nr. 6, 647-651
- Bringezu, S. (2000): Ressourcennutzung in Wirtschaftsräumen: Stoffstromanalysen für eine nachhaltige Entwicklung; Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
- Bublies, T. (2006): Ressourcengeographie des Metalls Indium. Raum-zeitliche Verflechtungen und Stoffströme. *Geographica Augustana*, Band 1, Institut für Geographie, Universität Augsburg, 59 Seiten
- Buchert, M. / Schüler, D. / Bleher, D. (2009): Critical Metals for Future Sustainable Technologies and Their Recycling Potential. UNEP DTIE Report, Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies; <http://www.unep.fr/shared/publications/pdf/DTIx1202xPA-Critical%20Metals%20and%20their%20Recycling%20Potential.pdf> (24.07.2011)
- Burns, S. (2008): Computer mit Metallkühlung; <http://www.heise.de/tr/artikel/62256> (14.07.2008)
- Chegrouche, S. / Bansmaili, A. / Kadri, B. (2001): Recovery of Gallium, Germanium and Indium from Algerian Zinc Residues. *Entropie*, Vol. 37, Nr. 233, 58-61

- Classen, M. / Scharnhorst, W. (2009): Lead, Zinc and the Co-Products Cadmium and Indium. Final report of updated Swiss National Life Cycle Inventory Database Ecoinvent. Empa, Swiss Centre for Life Cycle Inventories; Dübendorf, Switzerland
- Greinacher, E. (1987): Gewinnung von Sondermetallen und ihre Anwendungen in Optik, Elektronik und Kommunikation. *Erzmetall*, Vol. 40, Nr. 2, 65-70
- Hagelüken, C. / Meskers, C. E. M. (2010): Complex Life Cycles of Precious and Special Metals; in: Graedel, T. E. / van der Voet, E. (Ed.): Linkages of Sustainability. From the Strüngmann Forum Report. MIT Press, 163-197
- Hagelüken, C. (2011): Anwendungen von Indium. Persönliche Mitteilung: E-Mail vom 31.05.2011, Umicore
- IFA [Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung] (2009): GESTIS-Stoffdatenbank: Indium / International Chemical SafetyCards (ICSC); www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (11.01.2010)
- Jakhanwal, V. (2010): Mobile Handsets Displays Market Tracker. iSuppli, Small/Medium Displays; http://www.isuppli.com/Abstract/P11943_20100809142432.pdf (27.02.2011)
- Jorgenson, J. D. / George, M. W. (2005): Mineral Commodity Profile: Indium. Open-File Report 2004-1300, U. S. Geological Survey, Reston, Virginia
- Kawaguchi, Y. (2008): Recyceltes Home Cinema. *Wissenschaft und Technik*, Vol. 9, 46-49
- Kawamoto, H. (2008): Japan's Policies to be adapted on Rare Metal Resources. *Quarterly Review*, Vol. 27, 57-76
- Meskers, C. E. M. / Vandenbroeck, K. / Vliegen, J. / De Ruijter, I. / Dalle, T. / Rigby, P. (2010): Recycling Technologies to Close the Loop for PV Materials; in: Proceedings 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Valencia: 3683–3687
- Mikolajczak, C. (2009): Availability of Indium and Gallium. Soldering White Papers, Indium Corporation; <http://www.indium.com/techlibrary/whitepapers/availability-of-indium-and-gallium> (25.10.2010)
- Mc Mulloch, R. (2000): Indium displays a bright future. *Metal Bulletin Monthly: world steel and metal news*
- Niederschlag, E. / Stelter, M. (2009): 145 Jahre Indium – Ein Metall mit Zukunft? *Erzmetall*, Vol. 62, Nr. 1
- Noël, F. (1989): Indium and Indium Compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 14, 5th, completely revised edition; Weinheim, Basel, Cambridge, New York: 157-166

- NRC [National Research Council] (2008): Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy. National Research Council of the National Academies, Division on Earth and Life Studies, Board on Earth Sciences and Resources, Committee on Critical Mineral Impacts on the U. S. Economy and Committee on Earth Resources; Washington, D.C.: The National Academies Press
- Pohl, W. L. (2005): Mineralische und Energie-Rohstoffe. Eine Einführung zur Entstehung und nachhaltigen Nutzung von Lagerstätten. W. und W. E. Petrascheck's Lagerstättenlehre, 5. Auflage; Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 527 Seiten
- ProBas [Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente] (2010): Datenbankabfrage der Datenbank ProBas;
<http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php> (Dezember 2010)
- Reller, A. / Bublies, T. / Staudinger, T. / Oswald, I. / Meißner, S. / Allen, M. (2009): The Mobile Phone: Powerful Communicator and Potential Metal Dissipator. *Gaia*, Vol. 18, Nr. 2, 127-135
- Rüth, E. (2009): Die Nullnummer. Indium ist wertvoll, unverzichtbar und knapp. In Deutschland wird es nicht recycelt. Warum? *Recycling Magazin*, Vol. 64, Nr. 10, 28-29
- Rüth, M. (2010): Über Bedarf und Beschaffung von Gallium, Indium, Germanium und Tellur. Vortrag an der Euroforum-Konferenz Technologiemetalle, Frankfurt, 21.-22.09.2010
- Sander, K. (2009): Wertvolle Rohstoffbasis. Durch Rücknahme- und Verwertungssysteme der Hersteller von Photovoltaik-Modulen können ökologische und ökonomische Vorteile erzielt werden. *Müllmagazin*, Vol. 1, 23-29
- Schön, S. (2009): Wertvolles Metall für die Chip-Industrie im Erzgebirge entdeckt. *sz-online/Sächsische Zeitung* (12.01.2009)
- Schwarz-Schampera U. / Herzig P. M. (2002): Indium. Geology, Mineralogy and Economics; Heidelberg: Springer-Verlag, 257 Seiten
- Tolcin, A. C. (2008): Mineral Commodity Summaries: Indium (January 2008). U. S. Geological Survey
- Tolcin, A. C. (2009): Minerals Yearbook 2008: Indium [Advance Release] (December 2009). U. S. Geological Survey
- van den Broeck, K. (2009): Exploring the challenges in closing the loop for special metals. Umicore Precious Metals Refining. Presentation at the Metal Pages International Minor Metals Conference 2010, Xiamen, 19.-21.10.2010

- Vulcan, T. (2009): Indium: No Screen Test Needed. Hard Assets Investor – Common Sense on Commodities;
<http://www.hardassetsinvestor.com/component/content/article/1915.html>
(27.02.2011)
- Wiese, U. (1981): Der Reinstoff Indium – Erzeugung und Anwendung. *Erzmetall*, Vol. 34, Nr. 4, 190-196
- Ziemann, S. / Wittmer, D. / Schebek, L. (2010): An empirical approach to structure the uncertainties of selected metal reserves; in: Martens P. N. (Ed.): Mineral Resources and Mine Development. Drittes Internationales Kolloquium, RWTH Aachen, 26.-27.05.2010. 1. Auflage; Essen: VGE Verlag

IV. Mangan

Christoph Lauwigi und Christoph Dressler,
Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg

IV.1. Einleitung

IV.1.1. Relevanz

Mangan weist eine hohe Umweltrelevanz auf. Da es außerdem ein wichtiges Legierungsmetall bei der Stahlherstellung ist, wurde es als eines der zehn Metalle für eine vertiefende Betrachtung ausgewählt.

Die Bedeutung von Mangan liegt darin begründet, dass es aufgrund seiner Eigenschaften in seinen Haupteinsatzgebieten nicht zufriedenstellend durch einen Ersatzstoff substituiert werden kann. In der Stahlproduktion, die den größten Teil des weltweiten Verbrauchs ausmacht, erhöht Mangan die Festigkeit des Stahls, ohne die Elastizität relevant zu verringern. Zudem wirkt es sich zum Beispiel günstig auf die Schmiedbarkeit aus, vergrößert die Einhärtetiefe und erhöht die Korrosionsbeständigkeit.

IV.1.2. Charakteristika

Bezogen auf die Erdkruste ist Mangan ein relativ häufiges Element, das nicht gediegen, sondern lediglich in Form verschiedener Mineralien vorkommt und in seinen natürlichen Vorkommen unregelmäßig geografisch verteilt ist. Mangan ist ein grau-weißes, hartes und sehr sprödes Metall, das in einigen Eigenschaften dem Eisen ähnlich ist und wegen seiner hohen Affinität zu Schwefel und Sauerstoff sowie seiner werkstoffverbessernden Eigenschaften, vor allem in der metallurgischen Industrie genutzt wird. Mit ca. 85-90 % wird der Großteil des weltweit produzierten Mangans bei der Stahlherstellung verwendet (Corathers 2006). Hier findet Mangan in fast allen Stahlsorten Verwendung. Deutlich kleinere Mengen kommen als Legierungen für Nichteisenmetalle, als chemische Verbindung als Katalysator oder in Batterien zum Einsatz.

Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Mangan wurde bisher noch nicht detailliert untersucht, erste Abschätzungen hatten einen Wert um 13 t/t Mangan ergeben (Bringezu 2000). In einer eingehenden Untersuchung wurde der TMR zu 16,7 t/t Ferromangan bestimmt (Wuppertal Institut 2003).

Eine regelmäßige Aufnahme metallischem Mangans über die Atemwege (z.B. über Staub oder Dentallegierungen) ist toxisch und kann von Hirn- und Nervenschäden bis zum sogenannten Manganismus (motorische Störungen ähnlich dem Morbus Parkinson), Schäden des blutbildenden Systems und Anämien führen. Der Kontakt mit Permanganat kann zu Verätzungen führen. Gebundenes Mangan ist als Spurenelement und wichtiger Bestandteil vieler Enzyme auch für Lebewesen von großer Bedeutung. Ein Schadenspotential in der Umwelt wurde bislang nicht festgestellt (ATSDR 2008).

Als Legierungsmetall für Stahl erhöht es dessen Schmiedbarkeit, Festigkeit und Verschleißwiderstand, verringert allerdings dabei leicht die Schweißbarkeit. Als Legierungsmetall erhöht es auch in Kupfer- und Aluminiumlegierungen die Festigkeit und die Korrosionsbeständigkeit (IMnI 2009). Aufgrund der bereits geschilderten Hauptverarbeitungsbereiche ist die weltweite Nachfrage für Mangan weitestgehend an den Bedarf der Stahlindustrie gekoppelt. Dementsprechend ist sowohl die Preisentwicklung, als auch die Menge der Förderung stark von dem Zusammenspiel zwischen der fördernden und der verarbeitenden Industrie abhängig. Der Zusammenhang zwischen fördernder und verarbeitender Industrie wird dadurch unterstrichen, dass sich der weltweite Eisen- und Stahlverbrauch durch den beschleunigten Industrialisierungsprozeß der Schwellenländer wie China und Indien dynamisch entwickelt hat.

IV.1.3. Anwendungsbereiche

Mangan wird vor allem in der Stahlherstellung eingesetzt. Hier wird es einerseits als Legierungsbestandteil, andererseits als Desoxidations- und Entschwefelungsmittel zur Erhöhung der Stahlqualität eingesetzt. Ebenfalls findet Mangan Einsatz in Legierungen von Nichteisenmetallen wie Kupfer und Aluminium. Die chemische Industrie verwendet Manganoxid als Oxidationsmittel, als Katalysator und zur Farbherstellung.

IV.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

IV.2.1. Abbau

Im Jahr 2007 wurden weltweit 12,8 Mio. t (Mt) Mangan in Form von Manganerzen gefördert (IMNI 2009).

Nach Wellbeloved et al. (2005) werden entsprechend dem Einsatz in den drei wichtigsten Einsatzgebieten – das sind Eisen- und Stahlindustrie, chemische Industrie und Herstellung von Trockenbatterien – drei Erztypen unterschieden:

- metallurgische Erze,
- Erze chemischer Qualität,
- Erze von Batteriequalität.

Metallurgische Erze enthalten 38-55 % Mangan (für die Preisgestaltung wird ein Industriestandard von 48 % angenommen). Der Mangangehalt der Erze chemischer Qualität variiert je nach Anwendungsbereich und Gebrauch des Endprodukts. Erze von Batteriequalität enthalten gegenüber den metallurgischen Erzen vorwiegend das bei der Batterieherstellung benötigte Mangandioxid (MnO_2) (70-85 % Mangan); sie können daher nach Klassierung, Reinigung und Mahlen direkt zur Herstellung von Batterien eingesetzt werden.

Ferner werden Erze mit geringerem Mangangehalt abgebaut, welche als „eisenhaltiges Manganerz“ und „manganhaltiges Eisenerz“ (10-38 % bzw. 5-10 % Mangan) bezeichnet werden. Zur Abbaumenge dieser Erze liegen jedoch keine Angaben vor. Einen Überblick über die Vielfalt der zur Gewinnung von Mangan bzw. seinen Verbindungen verwendeten Mineralien gibt Tab. Abb. IV-1 IV-1.

Tab. IV-1: Mineralien zur Mangangewinnung

Mineral	Verhältnisformel	Mangangehalt (%)
Bementit	$\text{Mn}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	43
Bixbyit	$(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$	34-40
Braunit	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}\text{SiO}_{12}$	67
Cryptomelane	$\text{KMn}_8\text{O}_{16}$	62
Hausmanit	Mn_2MnO_4	73
Jacobsit	Fe_2MnO_4	24
Manganit	$\gamma\text{-MnOOH}$	62
Psilomelane	$(\text{Ba}, \text{Mn}^{2+})_3(\text{O}, \text{OH})_6\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	45-60
Pyrolusit	$\beta\text{-MnO}_2$	63
Rhodochrosit	MnCO_3	48
Rhodonit	$(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{SiO}_3$	42

Quelle: Wellbeloved et al. (2005)

Umweltbelastungen und Materialverluste

Die führenden Förderunternehmen hinsichtlich Mangan bauen die Manganerze sowohl im Tagebau, als auch im Untertagebau ab (Verhältnis ca. 70:30) (Adelhardt / Saiger 1999). Beispielsweise baut BHP Billiton (früher: Samancor) In Südafrika Manganerz in der Tagebauminen Mamatwan und in der unterirdisch liegenden Wessels-Mine ab, wo das Erzvorkommen von einer im Durchschnitt 45 m mächtigen Gesteinsschicht überlagert wird. In beiden Fällen wird das Erz gesprengt, verladen und dann in Brechwerke gebracht (Samancor 2009).

Wird Mangan im Tagebau abgebaut, dann wird hauptsächlich das sogenannte Stripmining-Verfahren mit Bohr- und Sprengarbeiten angewandt. Die spezifische Ausführung des Verfahrens richtet sich nach der Härte des Gesteins: Ist das Erz weich genug, dann wird es ohne vorherige Auflockerung direkt verladen; der Abraum wird mit Baggern abgeräumt. Bei härteren Gesteinen (z.B. Kalkstein) werden vor dem Verladevorgang Auflockerungssprengungen durchgeführt (Adelhardt / Saiger 1999). Vor allem bei großflächigem und langjährigem Betrieb der Minen gehen damit einschneidende Landschaftsveränderungen einher: Um die zu fördernden Manganerze bergbautechnisch zu erreichen, kann z. B. eine Grundwasserabsenkung stattfinden, die sich nicht nur auf das unmittelbare Abbaugelände, sondern auch auf die angrenzenden Gebiete und die darin beheimateten Ökosysteme auswirkt.

Bei der Gewinnung der Erze im Untertagebau ist das Nebengestein meist relativ stabil und muss nicht oder nur wenig gestützt werden. Aufgrund der Anwendung des Örtbergbaus ist der Manganverlust bei der Gewinnung mit ca. 25 % trotzdem vergleichsweise hoch (Adelhardt / Saiger 1999). Bei diesem Verfahren werden zwischen den Abbauräumen (ca. 6 m breit) Pfeiler (ca. 11 m breit), sogenannte Örter, stehen gelassen, um die Oberfläche des Untertagebaus gegen Absenkung abzusichern. Zwar ist grundsätzlich durch ein geeignetes Rückbauverfahren ungefähr eine Halbierung der Manganverluste (auf ca. 13 %) beim Abbau möglich, indem durch die Örter weitere Abbauräume (ca. 6 m breit) getrieben werden, doch mangels praktischer Umsetzung dieser Maßnahme wird von einem Manganverlust von 25 % ausgegangen (Adelhardt / Saiger 1999).

Die Gewinnung von Mangan aus sogenannten Manganknollen aus der Tiefsee ist ein seit Langem diskutiertes Thema. Obwohl der Abbau dieser Knollen bisher nicht als wirtschaftlich eingestuft wird, erwarb Deutschland dennoch im Jahr 2006 das Explorationsrecht für ein Tiefseegebiet, in dem ein entsprechender Abbau möglich wäre (siehe Box 1).

Für die Materialverluste im Tagebau liegen lediglich ungenaue Schätzungen vor: Kennedy (1990) schätzt die Materialverluste je nach Erz- und Lagerstättentyp auf 10 % bis 60 %. Da Manganerzlagertstätten überwiegend störungsfrei ausgebildet und im erschlossenen Tagebau auch entsprechend gut zugänglich sind, wird der Materialverlust hier auf 10 % geschätzt. Im Untertagebau ist von einem Abbauverlust von ca. 25 % auszugehen. Aufgrund des Verhältnisses von Tagebau zu Untertagebau bei der Manganerzförderung (70:30), wird der für die Gesamtförderung resultierende Materialverlust auf 15 % geschätzt.

Bei der Gewinnung von Mangan im Tagebau können einschneidende Landschaftsveränderungen auftreten. Daneben kann die Absenkung des Grundwassers die umliegenden Landschaften und die darin beheimateten Ökosysteme beeinflussen. Der Flächenverbrauch bei der Gewinnung ist verglichen mit demjenigen von Zinn deutlich geringer. Eine Übersicht über ausgewählte Umweltbelastungen der Gewinnung der Zinkerze lässt sich den Umweltprofilen entnehmen (Giegrich / Liebich 2008). Um Vergleichbarkeit mit anderen untersuchten Metallen und eine Konzentration auf die zu erwartenden Kernprobleme zu gewährleisten, wurde die Betrachtung auf den Treibhauseffekt, die Versauerung, die terrestrische Eutrophierung, den Flächenverbrauch und den kumulierten Rohstoffaufwand (KRA) begrenzt; quantitative Angaben hierzu sind in Tab. IV-2 dargestellt; mangels detaillierter Angaben zu den Umweltbelastungen bei der Mangangewinnung werden die Gewinnung und die Aufarbeitung zusammengefasst in Kap. IV.2.2 beschrieben.

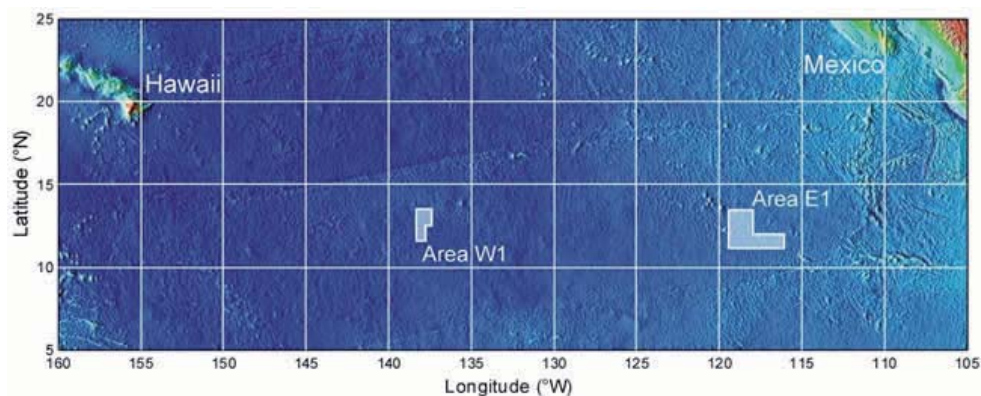
Box 1: Manganknollen

Bereits vor ca. 30 Jahren wurden polymetallische Knollen – wegen ihres hohen Mangangehaltes auch „Manganknollen“ genannt – in der Tiefsee entdeckt und untersucht. Sie entstehen durch „Biomineralisation“, das ist ein Prozess, bei dem durch Algen oder Bakterien eine im Wasser gelöste Substanz zum Mineral ausfällt. Im Fall von Manganknollen ist dies ein Bakterium, dessen äußere Zellschicht eine solche Ausfällung vollzieht (Wang / Müller 2009). Diese polymetallischen Knollen haben einen Mangangehalt von 27 %, werden aber vor allem wegen ihrer Gehalte an Kupfer, Nickel und Kobalt von insgesamt bis zu 3 % prospektiert.

Die Gewinnung und ihre Methoden sind bereits im Ansatz durch die Internationale Meeresbodenbehörde der Vereinten Nationen geregelt, um dabei auftretende Umweltauswirkungen so gering wie möglich zu halten (ISA 2010). Die damit einhergehenden Umweltbelastungen hinsichtlich des Ökosystems der Tiefsee werden weiterhin erforscht, wobei sich bereits jetzt weitreichende Belastungen abzeichnen. Das durch die Gewinnung der Knollen mit geförderte, feinkörnige Sediment kann – wenn es aufgewirbelt wird – erhebliche Auswirkungen auf die Sauerstoffversorgung des Planktons haben.

Im Jahr 2006 sicherte sich Deutschland Lizenzen von der Internationalen Meeresgrundbehörde der Vereinten Nationen zur Exploration von zwei Gebieten, sogenannten *claims* (Abb. IV-1). Eines der Gebiete ist zur eventuellen Förderung freigegeben, das andere ist der Weltgemeinschaft als Reserve vorbehalten.

Abb. IV-1: Lage der Gebiete zur Exploration polymetallischer Knollen, für die Deutschland Lizenzen zur Erforschung des Abbaus erwarb



Quelle: BGR (2006)

Obwohl ein solcher Abbau zurzeit nicht als wirtschaftlich angesehen wird, wird dennoch angesichts der Mengen an Wertmetallen in den Knollen die Forschung zum Abbau der Knollen vorangetrieben (BGR 2006).

IV.2.2. Aufbereitung

Die Aufbereitung der gewonnenen Erze besteht in der Regel aus Zerkleinern, Sortieren, Läutern und Klassieren des Erzes. Bei dieser relativ einfachen Aufbereitung erhöht sich der Mangangehalt im Konzentrat um nur 1-3 % gegenüber dem Manganerz (Adelhardt / Saiger 1999).

Umweltbelastungen und Materialverluste

Auf Basis der ausgewerteten Fachliteratur sind die Umweltbelastungen bei der Aufbereitung der gewonnenen manganhaltigen Erze wesentlich durch den für die Verfahrensschritte erforderlichen Energieaufwand bestimmt.

Es ist je nach Methodik, Anspruch und Manganpreis¹ von einem deutlichen Materialverlust auszugehen. Nach Adelhardt und Saiger (1999) treten vor allem im Feinkornbereich (< 1,5 mm) sehr hohe Manganverluste mit 30-40 % auf (bezogen auf das in den gewonnenen Erzen enthaltene Mangan). Diese sind vor allem durch die Art der Klassierung bedingt und könnten durch gravimetrische Sortierung und Flotation mit geringfügig erhöhtem Energieaufwand gesenkt werden (Adelhardt / Saiger 1999). In Übereinstimmung zu Adelhardt und Saiger (1999) geben Classen und Althaus (2007) die Manganverluste während der Aufbereitung zu 31 % an. Dies entspricht – bezogen auf die in Kap. IV.2.1 erwähnten 12,8 Mt – einem weltweiten Manganverlust von 4,0 Mt.

Tab. IV-2: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste beim Abbau und der Aufbereitung von manganhaltigen Erzen

Prozess	Umweltbelastung	Materialverluste
Abbau und Aufbereitung von manganhaltigen Erzen	Treibhauseffekt: 12,1 kg CO ₂ -Äq./t Versauerung: 0,246 kg SO ₂ -Äq./t Terrestrische Eutrophierung: 0,0419 kg PO ₄ -Äq./t Kumulierter Rohstoffaufwand: 4,35 t/t Flächenverbrauch: 0,172 m ² /t	4,0 Mt

Quelle: ProBas (2010)

¹ Um die Materialverluste zu verringern, müssten die Feinerze vor der Verhüttung agglomeriert werden; die Betriebe sehen jedoch bisher keine Notwendigkeit, Feinerze überhaupt zu verarbeiten. Dennoch werden sie in einigen Fällen für eine mögliche spätere Nutzung bereits getrennt aufgehaldet (Adelhardt / Saiger 1999).

IV.2.3. Verarbeitung

Auf Basis der in Kap. IV.2.2 dargestellten Erztypen werden verschiedene Halbwaren hergestellt. Ausgehend davon lassen sich folgende Verarbeitungswege unterscheiden:

Ferrolegierungen

Manganerzkonzentrate aus metallurgischen Erzen (siehe Kap. IV.2.2) werden über Elektrolichtbogenöfen zu *Ferromangan* weiterverarbeitet. Bei diesem Verfahren wird durch Starkstrom Hitze erzeugt, welche das Manganerzkonzentrat aufschmilzt. Die hierbei entstehenden Vorlegierungen können direkt in der Stahlindustrie weiterverarbeitet werden. Da Mangan eine starke Bindungsaffinität zu Sauerstoff und Schwefel besitzt, wird durch den Zusatz geeigneter Schlackebildner wie Kalzium-, Silizium- und Aluminiumoxide der Mangangehalt in der Schlacke geregelt. Dabei gilt: Je basischer die Schlacke ist, desto höher ist der Mangangehalt der Schlacke.

Ferrosilicomangan ist eine weitere bedeutende Vorlegierung, die ebenfalls im Elektrolichtbogenofen hergestellt wird. Bei der Herstellung von Ferrosilicomangan wird dem Konzentrat Quarzit zugefügt, um den Siliziumgehalt der Vorlegierung zu erhöhen.

Bei der Herstellung von Ferromangan mit einem typischen Mangangehalt von 78 % beträgt der Mangangehalt in der Schlacke fast 30 %. Diese Schlacke wird zur wieder zur Mangangewinnung genutzt², jedoch sind keine Mengenangaben zum Schlackeaufkommen verfügbar (Wellbeloved et al. 2005).

Metallisches Mangan und Manganlegierungen

Metallisches Mangan kann heute auf zwei Arten hergestellt werden, über elektrolitische (A) und elektrothermische (B) Verfahren:

- A) Bei der elektrolitischen Herstellung werden Konzentrate von Manganerzen chemischer Qualität in einem ersten Schritt reduzierend geröstet, um dann mit Hilfe von Salzsäure als Ion in Lösung zugehen. Diese Lösung wird anschließend elektrolitisch getrennt.
- B) Bei der Herstellung von metallischem Mangan über den elektrothermischen Prozess werden Konzentrate von Manganerzen im Elektrolichtbogenofen mit einer geringen Menge Reduktionsmittel geschmolzen. Durch Zugabe basischer Zuschlagstoffe entsteht zum einen Ferromangan mit einem relativ geringen Mangangehalt; zum andern entsteht eine sehr manganhaltige Schlacke, aus welcher durch Reduktion Mangan gewonnen wird. Sowohl das Ferromangan, als auch die manganhaltige Schlacke finden Einsatz in den darauffolgenden Reduktionsschritten (Wellbeloved et al. 2005).

² Es handelt sich gegenüber dem unter B (weiter unten) beschriebenen Prozess um eine identische Prozeßabfolge mit veränderten Zuschlagsstoffen.

Die weltweite Produktion von Manganvorlegierungen lag im Jahr 2007 bei ca. 13,3 Mt, bestehend aus folgenden Anteilen (IMnI 2009, Wellbeloved et al. 2005):

- 7,7 Mt Siliziummanganlegierungen mit einem Mangangehalt von ca. 76 %,
- 4,5 Mt Ferromanganlegierungen mit hohem Kohlenstoffanteil und einem Mangangehalt von ca. 78 % und
- 1,1 Mt Ferromanganlegierungen mit mittlerem oder geringem Kohlenstoffanteil und einem Mangangehalt von ca. 80 %.

Weiterverarbeitung des metallischen Mangans

Je nach Endanwendung wird das metallische Mangan in verschiedenen Formen und Größen weiterverarbeitet. Im Allgemeinen benötigt die Stahlindustrie gröberes Material als die Aluminiumindustrie. Hersteller von manganhaltigen Chemikalien benutzen meist pulverförmiges Mangan (Wellbeloved et al. 2005).

Umweltbelastungen und Materialverluste

Die Verarbeitung des Manganerzkonzentrates zu metallischem Mangan³ ist mit spezifischen Umweltbelastungen verbunden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen Metallen wurde bei der Betrachtung der Daten auf ausgesuchte Indikatoren geachtet. Der Treibhauseffekt, die Versauerung, die terrestrische Eutrophierung, der kumulierte Rohstoffaufwand und der Flächenverbrauch wurden berücksichtigt (Tab. IV-3). Da in der Datenbank ProBas, eine vom Umweltbundesamt angebotene Bibliothek für Lebenszyklusdaten, der komplette Lebensweg betrachtet wird (ProBas 2010), wurde hier eine Allokation auf Basis der Daten der ecoinvent-Datenbank durchgeführt, welche den Lebensweg vom Erzkonzentrat hin zum metallischen Mangan betrachtet (Classen / Althaus 2007).

Da der Großteil des Manganverlustes in diesem Prozess durch Verluste in die manganarme Schlacke bedingt ist, lässt sich hier eine grobe Abschätzung durchführen: Bei Schlacken hängt die Menge des Mangan-Verlustes entscheidend von dem Schlackenbasizitätsgrad und der Schlackenmenge ab. Der relative Mangan-Verlust liegt im Allgemeinen im Bereich 10-30 %. Es wird daher der relative Mangan-Verlust bei der Verarbeitung durch Bildung des Durchschnitts auf 20 % geschätzt (Adelhardt / Saiger 1999). Laut Kap. IV.2.1 wurden im Jahr 2007 8,8 Mt Mangan verarbeitet. Demnach beträgt der weltweite Mangan-Verlust an dieser Stelle ca. 1,8 Mt Mangan.

³ Es liegen keine entsprechenden Angaben zu Manganvorlegierungen vor.

Adelhardt und Saiger (1999) gehen in der metallurgischen Verarbeitung (Anteil an der gesamten Verarbeitung ca. 90 %) von einem durchschnittlichen Energiebedarf von 52 Gigajoule pro Tonne Mangan aus, was unter Annahme der oben genannten weltweiten Produktionsmengen einem jährlichen Energieverbrauch von ca. 380 Petajoule (ca. 105 TWh) bedeutet (dies entspricht ca. 17 % des in Deutschland im Jahr 2007 verbrauchten Bruttostroms).

Tab. IV-3: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Produktion von metallischem Mangan aus Konzentraten

Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste
Metallisches Mangan	Treibhauseffekt: 2.490 kg CO ₂ -Äq./t Versauerung: 15,81 kg SO ₂ -Äq./t Terrestrische Eutrophierung: 1,80 kg PO ₄ -Äq./t Kum. Rohstoffaufwand: 5,94 t/t Flächenverbrauch: 0,49 m ² /t toxische Stäube	1,8 Mt

Quelle: ProBas (2010), modifiziert nach Classen und Althaus (2007)

IV.2.4. Produktion manganhaltiger Produkte und andere Produktion

Ein Großteil der Mangan-Halbzeuge wird bei der Stahlherstellung eingesetzt, einerseits als Legierungselement (6,5 Mt im Jahr 2007), andererseits als Desoxidations- und Entschwefelungsmittel. Beide Bereiche machen zusammen mehr als 90 % des Gesamtbedarfs an Mangan aus. Die für diese beiden Anwendungsbereiche eingesetzte Menge an Mangan teilt sich ungefähr im Verhältnis 2:1 auf (Tab. IV-4).

Bei der Stahlherstellung treten teils Sauerstoff- und Schwefelgehalte auf, welche negative Auswirkungen auf die Stabilität des Stahls hätten; durch Zusatz von metallischem Mangan werden Sauerstoff und Schwefel an das Mangan gebunden und somit dem Stahl entzogen.

Der Einsatz von Mangan in Kupfer- und Aluminiumlegierungen beträgt jährlich ca. 200.000 t (IMnI 2009) (Tab. IV-4).

Tab. IV-4: Verteilung des weltweiten Einsatzes von Mangan zur Produktion manganhaltiger Produkte und als Zusatz zur Produktion anderer Produkte im Jahr 2007

Anwendungsbereich	Einsatz2007 [Mt]	Anteil [%]
Stahllegierungen	6,5	64
Stahlherstellung (Hilfsmittel)	2,8	27
Batterien	0,4	4
Produkte der Chemischen Industrie (Manganverbindungen)	0,3	3
Kupfer-/Aluminiumlegierungen	0,2	2
Total	10,2	100

Quelle: IMnI (2009), Wellbeloved et al. (2005)

Umweltbelastungen und Materialverluste

Im Rahmen der Produktion manganhaltiger Produkte treten sowohl Umweltbelastungen (z.B. durch den Energieaufwand zur Stahlerzeugung), als auch Materialverluste auf. Die Umweltbelastungen bei der Stahlerzeugung sind nicht manganspezifisch und werden daher nicht näher betrachtet.

Die Umweltbelastungen während der Produktion manganhaltiger Chemikalien sind sehr unterschiedlich, da produktspezifisch. Da das im Anwendungsfeld „manganhaltige Chemikalien“ eingesetzte Mangan lediglich ca. 3 % der weltweit im Jahr 2007 in die Nutzungsphase eingebrachten Manganmenge ausmacht (Tab. IV-4), wird hier keine detailliertere Betrachtung der Umweltbelastung durchgeführt. Dies gilt analog für die Umweltbelastungen bei der Produktion manganhaltiger Batterien, da das eingesetzte Mangan hier lediglich 4 % der weltweit im Jahr 2007 in die Nutzungsphase eingebrachten Menge an Mangan ausmacht.

Manganverluste bei der Herstellung manganhaltiger Stähle treten durch Verluste in die Schlacke auf. Der Schlackenanteil bei der Stahlherstellung beträgt ca. 10 % des produzierten Stahls (EC 2001). Diese Schlacken enthalten durchschnittlich ca. 4 % Mangan (ABW 2003). Somit ergeben sich bei der Stahlherstellung Manganverluste von ca. 40.800 t. Auch wenn diese Schlacken teilweise genutzt werden, handelt es sich hinsichtlich des Mangans um dissipative Verluste: Derartige Stahlwerksschlacken werden zu 68 % in der Bauindustrie eingesetzt (FeHS 2008), zu 11 % deponiert, zu 11 % als Kreislaufstoff geführt, zu 8 % in Dünger eingebracht und zu 2 % in Zwischenlager verbracht (FeHS 2008). Da bei diesen Verwendungen bzw. der Deponierung das enthaltene Mangan nicht zurückgewonnen wird, wird dies als Manganverlust angesehen. Angaben zu Manganverlusten bei den Verfahren zur

Produktion manganhaltiger Chemikalien und Batterien waren der vorliegenden Fachliteratur nicht zu entnehmen.

Bei der Herstellung von Edelstählen geht das Mangan verloren, das als Hilfsmittel zur Desoxidation und zur Entschwefelung der Edelstähle verwendet wird. Bei einer jährlichen Einsatzmenge an Mangan von 2,8 Mt als Hilfsmittel zur Stahlherstellung ergibt sich hier ein Materialverlust von 99.680 t (Tab. IV-5).

Tab. IV-5: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Produktion manganhaltiger Produkte

Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkung
Herstellung manganhaltiger Stählen	nicht bekannt	40.000 t	Unerwünschte Verluste in die Schlacke.
Herstellung von „Edelstählen“		99.800 t	Verlust in Form von Hilfsmitteln zur Desoxidation und Entschwefelung

IV.2.5. Nutzung manganhaltiger Produkte

In Batterien wird Mangan in Form von Mangandioxid verwendet, welches entweder direkt aus Erzen von Batteriequalität (siehe Kap. IV.2.2) oder synthetisch hergestellt wird. Beim Entladen von Primärzellen entsteht elementarer Wasserstoff, welcher mittels Mangandioxid wieder zu Wasser oxidiert wird.

In der chemischen Industrie wird Mangan in den folgenden Produkttypen eingesetzt:

- Manganverbindungen in mineralischen Farben,
- Manganverbindungen zur Herstellung von Schweißelektroden,
- Kaliumpermanganat als Oxidationsmittel für verschiedene Prozesse,
- Manganoxide als Oxidationsmittel in der Uranerzaufbereitung,
- in Form von „Maneb“, einer organometallischen Verbindung auf Manganbasis (als Fungizid),
- als Manganverbindung in weiteren Anwendungen, meist als Oxidationsmittel oder Katalysator bei bestimmten chemischen Prozessen.

Es liegen keine Angaben zur Verteilung der eingesetzten Mengen an Mangan (jährlich ca. 300.000 t) auf diese verschiedenen Produkttypen vor.

Daneben ist die Zunahme des Lagers durch Produkte zu nennen, die weder recycelt, noch deponiert werden. Die Lagerzunahme des Mangans in der Nutzungsphase

beträgt nach den Annahmen dieser Untersuchung für das Jahr 2007 ca. 8,5 Mt. Manganlegierte Stähle machen hierbei den größten Teil aus.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Aufgrund der Eigenschaften von metallischem Mangan und manganhaltiger Legierungen ist von keinen relevanten Umweltbelastungen während der Nutzungsphase auszugehen. Bei der Nutzung von Mangan in Batterien entstehen keine relevanten Emissionen.

In einigen Anwendungsbereichen treten jedoch während der Nutzungsphase durch dissipative Nutzung relevante Materialverluste auf, beispielsweise bei der Verwendung von Manganverbindungen als Fungizid. Mangels Informationen zu einem Recycling des in vielen unterschiedlichen Anwendungen in der chemischen Industrie eingesetzten Mangans (z.B. Einsatz als Katalysator) wird hier vereinfachend davon ausgegangen, dass dieses komplett dissipativ eingesetzt wird und daher als Manganverlust eingestuft.

Der Manganverlust der durch den Einsatz von Mangan in Batterien entsteht ist unklar. Da über die weltweiten Rücknahme- und Recyclingsysteme keine Allgemeinen Informationen vorliegen, sei hier beispielhaft die brasilianische Situation im Jahr 2002 geschildert. Laut Bernandes et al. (2003) werden in Brasilien 1,9 % des erfassten Abfallstromes rezykliert, Batterien befinden sich aber nicht darunter. Somit ist davon auszugehen, dass derzeit der Großteil der weltweit vertriebenen Alkali-Mangan-Batterien nicht dem Recycling zugeführt wird, sondern eher deponiert wird. Eine Ausnahme stellt hier Deutschland dar. Die Situation in Deutschland wird im Kapitel Recycling (Kap. IV.2.6) erläutert.

Tab. IV-6: Jährliche Materialverluste bei der Nutzung manganhaltiger Produkte

Anwendungsbereich	Materialverluste	Bemerkungen
Produkte der Chemischen Industrie (Manganverbindungen)	< 300.000 t	dissipative Verluste
Batterien	400.000 t	Verluste durch nicht rezyklierte Batterien (Hausmüll)
Total	ca. 800.000 t	

IV.2.6. Recycling

Mangan in Stahllegierungen

Für den Stoffhaushalt von Mangan ist vor allem ein indirektes Recycling (im Sinne von nicht auf das Mangan zielend) von Bedeutung; direktes Recycling von metallischem Mangan findet lediglich in vernachlässigbar kleinen Mengen statt.

Eine Rückgewinnung erfolgt:

- in Kombination mit der Rückgewinnung von Stahl/Eisen aus Stahl- und Eisenschrotten,
- in Kombination mit der Rückgewinnung von Eisen aus Stahlschlacken.

Stahl enthält heute einen Mangangehalt von durchschnittlich 0,5 % (Wellbeloved et al. 2005). Das in Stahlschrotten enthaltene Mangan verbleibt beim Recycling im Stahlkreislauf. Es wird beim Stahlrecycling darauf geachtet, den Mangangehalt in der Schmelze so gering wie möglich zu halten. Befindet sich im Stahlschrott eine erhöhte Menge an Mangan, wird dies durch Mischen dieser Schrottcharge mit manganärmeren Chargen kompensiert, damit der Mangangehalt des entstehenden Stahls einen gewissen Wert nicht überschreitet (Fandrich 2010). 80 % des Mangans, welches in ein Elektrostahlwerk gelangt, stammen aus Schrotten, jedoch verlassen nur ca. 20 % des dort eingesetzten Mangans das Stahlwerk in Form von produziertem Stahl; der Rest befindet sich in der Schlacke (Müller / Graedel 2003). Weder die deutsche, noch die europäische Stahlschrottsortenliste, welche als Handelsgrundlagen beim Stahlrecycling dienen, weisen Mangan explizit als Verunreinigung aus. Aufgrund der Manganverluste in die Schlacke hat das Recycling von Stahlschrotten keinen wesentlichen dämpfenden Einfluss auf die Nachfrage nach Mangan (Anglo American 2009).

Schrotte hochlegierter Manganstähle werden teils durch Mischung mit manganärmeren Schrotten in den Stahlkreislauf überführt, teils auch in speziellen Anwendungen eingesetzt, bei denen der Mangangehalt erwünscht ist bzw. nicht stört (z.B. Gegengewichte von Schleusentoren). Eine Rückgewinnung des Mangans aus derartigen Stählen ist die Ausnahme (Lüning 2010).

Quantitative Angaben zur Wiedergewinnung von Mangan durch Recycling manganhaltiger Stähle sind mit der vorliegenden Fachliteratur nicht möglich. Nach Worldsteel (2009) betrug die weltweite Recyclingquote von Stahl im Jahr 2007 ca. 68 %. Mit der Annahme, dass 20 % des im Stahlschrott enthaltenen Mangans in den erzeugten Stahl übergehen, ergibt sich für den Mangananteil im Stahl rechnerisch eine Recyclingquote von 13,6 %. Dies entspricht – bezogen auf die Nutzung in Stahllegierungen im Jahr 2007 – einer Menge von 884.000 t rezyklierten Mangans. Da die Legierungsfunktion des Mangans in den Hintergrund tritt und im Falle des Stahlrecyclings eher der Nutzen als Schlackebildner erwünscht ist, findet hier sogenanntes *Downcycling* statt.

Mangan in Batterien

Batterierecycling erfordert primär entsprechende Sammelinfrastrukturen, die in der Regel national organisiert sind. In Deutschland ist für das Batterierecycling bereits eine bestimmte Sammelquote gesetzlich vorgeschrieben: Das Batteriegesetz⁴ schreibt ab 2012 eine Sammelquote für Batterien von 35 % vor. Laut der Stiftung „Gemeinsames Rücknahmesystem Batterien“ werden bereits heute 43 % der Batterien rezykliert (Fricke / Lührs 2008). Deutschland stellt hier im weltweiten Vergleich eine Sonderstellung dar.

Das Batterierecycling für Primärbatterien findet im Lichtbogenofen statt. Das hierbei gewonnene Ferromangan wird als Vorlegierung an Stahlwerke geliefert. Beim Batterierecycling in Deutschland wurden im Jahr 2007 insgesamt 869 t Ferromangan rückgewonnen. Dies entstammte zu 77 % aus Alkali-Mangan-Zellen, welche im Jahr 2007 einen Massenanteil von 44 % der eingesammelten Batteriemenge ausmachte (Fricke / Lührs 2008).

Da dieses Vorgehen der Manganverwertung aus Batterien im weltweiten Vergleich einen Sonderfall darstellt, werden diese Überlegungen nicht in die ausgewiesenen weltweiten Materialflüsse dieser Studie übernommen werden.

Recycling von metallischem Mangan

Es sind aufgrund der vorliegenden Literatur keine relevanten rezyklierten Mengen metallischen Mangans bekannt. Spezialfälle des Recyclings von Mangan bzw. von hochlegierten Manganstählen sind mengenmäßig vernachlässigbar.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Wie zuvor beschrieben ist das Recycling von Mangan in Batterien und von metallischem Mangan weltweit betrachtet von stark untergeordneter Bedeutung und wird daher auch hier vernachlässigt. Das Recycling von Mangan in Stählen ist trotz seiner untergeordneten Bedeutung als Teil des Stahlrecyclings relevant für die Bestimmung der Manganverluste. Der Manganverlust aus den Stahllegierungen in den Stahlkreislauf beträgt wie zuvor erläutert 884.000 t Mangan.

Tab. IV-7: Jährliche Materialverluste beim Recycling manganhaltiger Produkte

Anwendungsbereich	Materialverlust	Bemerkungen
Stahlrecycling	ca. 890.000 t	Downcycling des Mangans

⁴ Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Batterien und Akkumulatoren (BattG)

IV.2.7. Mangan in die Deponien

In Deutschland ist der Fluss des Mangans in Batterien auf Deponien rückläufig, denn sowohl die Masse der zurückgenommenen Batterien, als auch deren Verwertungsanteil steigt stetig (Fricke / Lührs 2008). Weltweit wird jedoch der Fluss an nicht rezyklierten Batterien, gegebenenfalls nach einer Abfallbehandlung, als der dominante Beitrag in die Deponien eingeschätzt. Es wird hier vereinfachend angenommen, dass die nicht-rezyklierten manganhaltigen Batterien weltweit und somit das darin enthaltene Mangan deponiert werden. Dies entspricht im Jahr 2007 weltweit einer Menge von 400.000 t Mangan.

Das in chemischen Produkten enthaltene Mangan verteilt sich auf mehrere, teils dissipative Anwendungen; ein Teil des Mangans in chemischen Produkten gelangt damit auf Deponien, doch mangels Mengenrelevanz werden diese Mengen hier nicht berücksichtigt.

Zwar sind diese Manganflüsse in die Deponien (Schlacken, Batterien) insgesamt relativ gering, doch werden die entsprechenden Mengen kumulativ dem Mangankreislauf entzogen.

IV.2.8. Mangan in die Umwelt und andere Senken

Manganhaltige Produkte, die dissipativ verwendet werden, und manganhaltige Stahlwerksschlacke, die nicht deponiert, sondern beispielsweise im Straßenbau eingesetzt wird, stellen potentielle Einträge in die Umwelt dar.

IV.3. Fazit

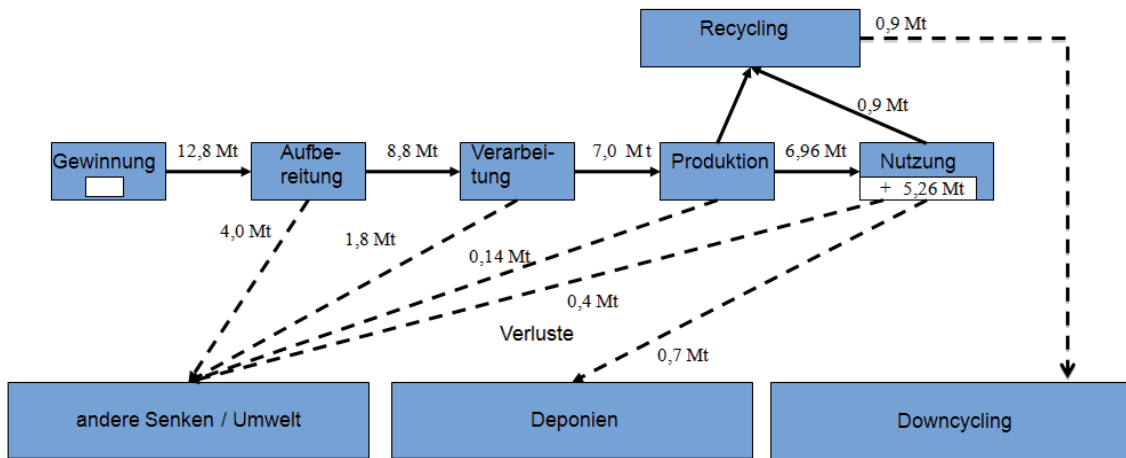
IV.3.1. Verbesserungspotential

Betrachtet man den weltweiten Manganhaushalt, so sind Verbesserungspotentiale in verschiedenen Prozessen feststellbar (Abb. IV-2). Bei der Gewinnung wäre zu prüfen, ob die Minen durch Rückbau bzw. Ersatz der Pfeiler im Untertagebau effizienter bewirtschaftbar sind. Dieses Potential wird aufgrund der ökonomischen Ausrichtung des Bergbaus als gering eingeschätzt. Mehr als die Hälfte der identifizierten Mangan-Verluste treten bei der Aufbereitung der Manganerze auf, vor allem im Feinkornbereich. Da der Feinkornanteil sich nicht für eine Weiterverarbeitung eignet, wird hier bislang kaum Verbesserungspotential gesehen.

Das Recycling manganhaltiger Produkte könnte zur effizienteren Nutzung des Rohstoffs beitragen, beispielsweise birgt eine weltweite Erhöhung der Batterierücknahme in Verbindung mit anschließendem Batterierecycling mit stärkerem Fokus auf die Manganrückgewinnung ein gewisses Potential für einen effizienteren Umgang mit Mangan, wenngleich der Einsatz von Mangan in Batterien vergleichsweise gering ist. Der Hauptanwendungsbereich von Mangan liegt im Bereich der legierten Stähle, bei deren Herstellung und Recycling wiederum auf eine Obergrenze des Gehalts an Mangan geachtet wird. Tatsächlich endet der Lebensweg von Mangan hauptsächlich in den Schlacken der Stahlproduktion.

Damit existiert praktisch kein nennenswertes Recycling von Mangan. Bezüglich der Praxis des Stahlrecyclings, Mangan systematisch in Schlacke zu überführen, wird aufgrund des hohen energetischen Aufwands bei der Manganrückgewinnung bislang kein Verbesserungspotential gesehen. Möglicherweise könnte eine konsequente Getrenntsammlung und -aufbereitung spezifischer manganreicher Schrotte geprüft werden, doch zum jetzigen Zeitpunkt wird die Versorgung mit Primärmangan als deutlich günstiger angesehen.

Abb. IV-2: Stoffhaushaltssystem Mangan mit jährlichen Flüssen; Bezugsraum: Welt



IV.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Im Rahmen dieser Untersuchung wurden teils bedeutende Datenlücken festgestellt. Wo möglich wurden Abschätzungen oder eigene Berechnungen zum Schließen der Datenlücken durchgeführt. In Einzelfällen war die Datenlage derart mangelhafte oder firmeninterne Informationen unzureichend zugänglich, so dass keine Abschätzungen möglich waren. Gegebenenfalls wurden wo möglich qualitative Aussagen getroffen.

Da für den Manganhaushalt Deutschlands keine ausreichenden Angaben verfügbar waren, konnte das deutsche Manganhaushaltssystem nicht bestimmt werden.

IV.4. Referenzen

- ABW [Professur Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung an der Universität Weimar] (2003): Informationen der Professur Aufbereitung von Baustoffen und Wiederverwertung; <http://www.uni-weimar.de/Bauing/aufber/db/index.html> (Dezember 2003)
- Adelhardt, W. / Saiger, H. (1999): Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe: Teilstudie Mangan. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte Reihe H, Heft SH8. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologischen Dienste in der Bundesrepublik Deutschland (Hg.); Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
- Anglo American (2009): Ferrous Metals and Industries – Anglo American plc Fact Book. Firmeninformationen; http://www.angloamerican.co.uk/aa/siteware/docs/ferrous_metals_07.pdf (23.07.2009)
- ATSDR [Agency for Toxic Substances and Disease Registry] (2008): Toxicological Profile for Manganese (Draft for Public Comment). Public Health Service, U. S. Department of Health and Human Services; Atlanta, Georgia
- Bernandes, A. M./ Espinosa, D. C. R. / Tenorio, J. A. S. (2003): Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, Vol. 124, 586-592
- BGR [Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe] (2006): Pressemitteilung; http://www.bgr.bund.de/cln_145/nn_1036618/DE/Gemeinsames/Oeffentlichkeitsarbeit/Pressemitteilungen/BGR/bgr_060717.html (17.07.2006)
- Bringezu, S. (2000): Ressourcennutzung in Wirtschaftsräumen: Stoffstromanalysen für eine nachhaltige Entwicklung; Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
- Classen M. / Althaus, H.-J. (2007): Manganese; in: Ecoinvent v2.0, Part 10; Dübendorf, Switzerland
- Corathers, L. A. (2006): Minerals Yearbook: Manganese. U. S. Geological Survey
- EC [European Commission] (2001): Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Zusammenfassung in deutscher Übersetzung (December 2001)
- Fandrich, R. (2010): Verbandsinformationen. Persönliche Mitteilung: Telefonische Auskunft vom 03.02.2010, Stahl-Informations-Zentrum
- FEhS – Institut für Baustoffforschung (2010): Institutsinformationen; <http://www.fehs.de/schlacke/statistik.php> (21.10.2010)

- Fricke, J. / Lührs, G. (2008): Jahresbericht/Erfolgskontrolle 2007. Stiftung gemeinsames Rücknahmesystem Batterien; Hamburg
- Friedrich, B. / Sanchez, R. / Ridderbusch, M. / Möser, C (2008): Verfahrensentwicklung zur Verwertung von Zink-Kohle- und Alkali-Mangan-Altbatterien mit optimierter Recyclingeffizienz; Aachen
- Giegrich, J. / Liebich, A. (2008): Indikatoren/Kennzahlen für den Rohstoffverbrauch im Rahmen der Nachhaltigkeitsdiskussion; Heidelberg; unveröffentlicht
- IMnI [International Manganese Institute] (2009): Institutsinformationen; <http://www.manganese.org/production.php> (20.07.2009)
- ISA [International Seabed Authority] (2010): Regulations on prospecting and exploration for polymetallic nodules in the area; <http://www.isa.org.jm/files/documents/EN/Regs/MiningCode.pdf> (19.01.2010)
- Kennedy, B. A. (1990): Surface Mining. Society for Mining, Metallurgy and Exploitation
- Lüning (2010): Recycling hochlegierter Manganstähle. Persönliche Mitteilung vom Februar 2010, ELG Haniel
- Müller, D. / Graedel, T. E. (2003): Model Development for the Global Cycles of Iron and Its Alloying and Coating Elements. Workshop Report of NSF project MUSES, 06.-08.02.2003; unpublished
- ProBas [Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente] (2010): Datenbankabfrage der Datenbank ProBas; <http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php> (09.11.2010)
- Samancor Chrome (2009): Firmeninformationen; <http://www.samancorcr.com> (22.07.2009)
- Wang, X. / Müller, W. E. G. (2009): Marine biominerals: perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts. *Trends in Biotechnology*, Vol. 27, Nr. 6, 375-383
- Wellbeloved, D. B. / Craven, P. M. / Waudby, J. W. (2005): Manganese and Manganese Alloys; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Weinheim: Wiley – VCH Verlag
- Worldsteel (2009): Verbandsinformationen; <http://www.worldsteel.org> (25.08.2009)
- Wuppertal Institut (2003): Materialintensitäten von Materialien und Energieträgern im Überblick (MIT-Wertetabelle), Version 2 vom 28.10.2003; http://www.wupperinst.org/info/entwd/index.html?beitrag_id=437&bid=169

V. Nickel

Dominic Wittmer,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

V.1. Einleitung

V.1.1. Relevanz

Nickel ist ein sehr wichtiges Legierungselement für Stähle bzw. Spezialstähle, wo es der Erhöhung der Festigkeit, Zähigkeit und der Korrosionsbeständigkeit dient und eine bessere Hochtemperaturfestigkeit bewirkt. Aufgrund dessen ist Nickel neben Chrom und Mangan für die Stahlproduktion eines der wichtigsten Legierungselemente (Strassburg 1991). Darüberhinaus wird Nickel auch als Legierungselement für Nichteisenmetalle eingesetzt, beispielsweise in Kupferlegierungen, aber auch zur Produktion von Nickellegierungen.

Infolge des Wachstums der Stahlproduktion hat auch die Nickelnachfrage in den vergangenen Jahren stark zugenommen, insbesondere in den Schwellenländern, was in Kombination mit Marktspekulationen zu starken dynamischen Preisschwankungen geführt hat. Das Allzeithoch des Nickelpreises wurde Mitte 2007 mit über \$ 37.000 pro Tonne erreicht. Bezogen auf dieses Allzeithoch war der Preis jedoch bereits 2008 auf ein Drittel gesunken und stieg seitdem bis 2011 erneut auf zwei Drittel an. Aufgrund des zunehmenden Einsatzes in Batterien bzw. Akkumulatoren sowie für Spezialstähle ist auch mittelfristig mit starken Nachfrageschüben zu rechnen, beispielsweise durch den Bedarf an rostfreien Edelstählen, hochwarmfesten Stählen und Nickelbasismetallen für den Bau von Kraftwerken mit erhöhter Dampftemperatur.

Kritisch hinsichtlich der Verfügbarkeit von Nickel ist vor allem die starke Abhängigkeit von einer kleinen Zahl von Exportländern. Die USA hatten in der Vergangenheit ein Vorratslager für Nickel geführt, welches 1999 aufgelöst wurde¹.

¹ Es handelte sich um ein nationales Vorratslager im Rahmen des *National Defense Stockpile*, das unter anderem Nickel bevorratete (USGS 2009).

V.1.2. Charakteristika

Nickel ist im Gegensatz zu anderen unedlen Metallen (*base metals*) ein „junges“ Metall, da hierfür erst seit 1850 metallurgische Extraktionsprozesse bekannt sind (UNEP 1991). Im Mittelalter wurde es allerdings bereits genutzt, ohne es als Metall identifiziert zu haben (Reck / Gordon 2008). In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es Eisen, Kobalt und Kupfer (Kerfoot 1991). Es ist ein silbrig glänzendes Schwermetall, das zäh, schmiedbar und magnetisch ist. Es hat mit 1.453 °C einen hohen Schmelzpunkt und mit 2.732 °C einen hohen Siedepunkt. Bei mäßigen Temperaturen ist es sehr beständig gegenüber Luft, Meerwasser und nichtoxidierenden Säuren, aber insbesondere gegenüber Laugen. Es wird jedoch von Salmiakgeist angegriffen. Eine Besonderheit des Nickels ist seine Fähigkeit, mit Kohlenmonoxid bei relativ niedriger Temperatur direkt einen Carbonylkomplex zu bilden (Kerfoot 1991).

Seit 1979 wird hochreines Nickel (Class I Nickel) an der *London Metal Exchange* (LME) gehandelt.

Vorkommen

Die Ressourcen an Nickel sind geographisch relativ weit verteilt, jedoch gibt es weder in Europa, noch in den USA bedeutende Ressourcen. Die Nickelreserven umfassten im Jahr 2008 70 Mt und die jährliche Förderrate ca. 1,6 Mt, was einer statischen Reichweite von 44 Jahren entspricht (nach Kuck 2009). Die wichtigsten Nickelförderländer sind Russland, Kanada und Australien (sulfidische Erze) sowie Indonesien, Russland, Neukaledonien und Australien (oxidische Erze) (Kuck 2009, Hilbrans / Hinrichs 1999); bei den Nickelexporturen ist zusätzlich Norwegen zu nennen.

Im Erdkern tritt Nickel in Kombination mit Eisen gesteinsbildend auf, doch in der Erdkruste ist es weit weniger häufig. Elementares Nickel kommt lediglich in Eisen-Nickel-Meteoriten vor. In Böden tritt Nickel als Spurenelement in Silikaten auf (Lascelles / Nicholls 1991).

Für die Nickelgewinnung sind die sulfidischen und die oxidischen Erze von ähnlich großer Bedeutung (im Gegensatz zu den deutlich von Sulfiden dominierten anderen unedlen Metallen). Obwohl die sulfidischen Erze nur ca. 20 % der Nickelressourcen ausmachen, tragen sie zu 60 % zur Produktion bei, da diese gegenüber den oxidischen Erzen hinsichtlich diverser geographischer, ökonomischer und anderer Faktoren Vorteile aufweisen (Kerfoot 1991). Die bedeutendsten Nickelerzminerale sind unter den Sulfiden Pentlandit ((Fe,Ni)S), Millerit, nickelführender Magnetkies und Kupferkies, unter den Oxiden die lateritischen Nickelerze und Garnierit, häufig gebunden an Limonit. Ökonomisch relevant sind lediglich Pentlandit, Garnierit und nickelführender Limonit. In der Regel tritt Nickel mit anderen Metallen vergesellschaftet auf (wie auch bei den anderen unedlen Metallen üblich), nämlich bei sulfidischen Erzen vorwiegend mit Kupfer, Edelmetallen, Kobalt, Eisen und Schwefel sowie bei Lateriten vorwiegend mit Kobalt (UNEP 1991, Hilbrans / Hinrichs 1999). Typische Nickelgehalte betragen für sulfidische Erze 0,3-3,0 %, für lateritische Erze ca. 1,5 %. Platin wird des Öfteren als Nebenpro-

dukt von Nickel gewonnen, so dass das Platinangebot direkt von dem Volumen der Nickelgewinnung beeinflusst wird (Wäger et al. 2010), aber auch das Angebot anderer Platingruppenmetalle, Gold und Kobalt. Zurzeit findet eine weltweite Konsolidierung der Nickelgewinnung statt (Kuck 2009).

Im Vergleich mit den anderen Nichteisenmetallen weist Nickel die Sonderheit auf, dass der Erztyp bzw. seine Aufbereitung die Verwendung des Nickels mitbestimmt: So wird Nickel aus oxidischen Erzen (Lateriten) vollständig in rostfreien Stählen bzw. der Eisenmetallurgie eingesetzt, jenes aus den sulfidischen Erzen überwiegend in anderen Einsatzbereichen wie Münzen, Batterien, Nickellegierungen und Oberflächenveredelung und nur untergeordnet in Stählen (Hilbrans / Hinrichs 1999). Ursache für diese Sonderheit ist, dass die Nickel-„Zwischenprodukte“ der Laterite sich im Gegensatz zu jenen der sulfidischen Erze bereits für die Produktion rostfreier Stähle eignet, so dass erstere aufgrund des geringeren Produktionsaufwandes bevorzugt werden.

In den 1970er und 1980er Jahren wurde die Gewinnung von Nickel aus sogenannten Manganknollen² (Nickelgehalt 0,5-1,5 %) der Tiefsee hinsichtlich ihrer Machbarkeit untersucht, doch infolge der hohen Gewinnungskosten, die deutlich diejenigen der terrestrischen Lagerstätten übertreffen, und der damals tiefen Nickelpreise wurde diese Option in den darauffolgenden Jahren nicht weiter verfolgt. Seit die Rohstoffpreise für Metalle nach 2005 angestiegen waren, erhielt die Diskussion wieder neuen Auftrieb. Es ist zu erwarten, dass in Zukunft die Manganknollen – vor allem jene im Pazifik – eine relevante Bedeutung bei der Nickelgewinnung erhalten (Kerfoot 1991).

In Deutschland wird kein Nickelerz abgebaut und kein Primärnickel produziert, sondern in Form von Produkten verschiedener Verarbeitungsstufen importiert. Der Import von Nickel betrug im Jahr 2009 ca. 74.000 t (Nickelinhalt von Nickelmetall und Ferronickel) (BGR 2010)³.

Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Nickel (Nickelmetall) beträgt 100-200 t/t; in einer Untersuchung wurde er bezogen auf die in Deutschland verwendeten Rohstoffe zu 141 t/t Nickel bestimmt (Wuppertal Institut 2003); für Ferronickel, das gegenüber reinem Nickel noch hohe Anteile an Eisen enthält (Nickelgehalt 25 %), wurde der TMR zu 60 t/t entsprechend niedriger bestimmt. Damit ist der TMR für Nickel im Vergleich zu demjenigen anderer Nichteisemetalle relativ hoch.

Toxizität

Nickel wird unter anderem auch in Alltagsgegenständen verwendet wie in Münzgeld und bei der Lebensmittelverarbeitung (Lascelles / Nicholls 1991). Bei normaler Handhabung und Anwendung stellt die Exposition durch massives Nickel eine geringe Ge-

² Weitere Erläuterungen in der Box 1 „Manganknollen“ in Kapitel IV Mangan.

³ Im Jahr 1994 wurden ca. 104.000 t Nickel importiert (Nickelinhalt), wobei nur ca. 10.000 t exportiert wurden und der Rest im Inland weiterverarbeitet oder direkt genutzt wurde (Hilbrans / Hinrichs 1999).

sundheitsgefahr dar, im Gegensatz zu jener in Form von Staubpartikeln. Daher treten Intoxikationen praktisch nur bei beruflicher Exposition auf. Die akute Toxizität, das ist die schädigende Wirkung infolge einer Einzeldosis einer Substanz, kann durch unterschiedliche Tests gemessen werden. Die letale Dosis von Nickel wurde in einem LD₅₀-Test zu > 9000 mg/kg bestimmt (ThyssenKrupp 2008). Bei beruflicher Exposition besteht Verdacht auf krebserzeugende Wirkung in den Lungen oder der Nase (Lascelles / Nicholls 1991, IPCS/CEC 2010). Krebsentstehung wurde bei Ratten nachgewiesen. Darüber hinaus kann durch Unfälle Nickelcarbonylgas freigesetzt werden, wobei schwere Vergiftungen drohen.

Bei empfindlichen Personen kann wiederholter Kontakt mit Reinnickel zur Sensibilisierung bzw. zu allergischen Reaktionen führen, deren Auftreten in der Bevölkerung in den vergangenen Jahren zugenommen hatte, bis hin zur Ausbildung einer Nickelkontaktdermatitis. Beispielsweise wurde für Dänemark berichtet, dass von derartigen Reaktionen 10 % der Frauen und 2 % der Männer betroffen sind. Aufgrund der Gesundheitsgefahren wurden entsprechende Grenzwerte festgelegt bzw. revidiert (Lascelles / Nicholls 1991).

Erdöl und Kohle enthalten Spuren von Nickel, das bei der Aufbereitung teils angereichert und bei der Verbrennung freigesetzt wird. Daher sind die Verbrennung fossiler Brennstoffe und andere industrielle Aktivitäten wie die Metallverarbeitung die wichtigsten anthropogenen Quellen von Nickel-Emissionen (Nriagu / Pacyna 1988); Nickel liegt in der Umwelt überwiegend in Form von Sulfaten und Oxiden vor (Lascelles / Nicholls 1991). In Bezug auf Trinkwasser betrug der Grenzwert für Nickel 50 µg/l im Jahr 1999, wobei jedoch eine Verschärfung auf 20 µg/l diskutiert wurde. Für Pflanzen ist Nickel zwar ein bedeutendes Spurenelement, doch ab einer Konzentration von wenigen ppm verringert sich das Pflanzenwachstum massiv. Eine Akkumulierung auf landwirtschaftlichen Flächen über den Eintrag von Klärschlamm kann daher schädlich sein. Auch in aquatischen Systemen wurde für Nickel eine akute Toxizität ab ca. 0,05 mg/l festgestellt (nach Lascelles / Nicholls 1991).

V.1.3. Anwendungsbereiche

Der größte Anteil des Nickels (ca. 85 % des weltweiten Nickelverbrauchs) wird vielfältig als Legierungselement metallischer Werkstoffe eingesetzt, maßgeblich in Stählen und Spezialstählen. Neben Eisen wird es auch mit Chrom, Kupfer, Kobalt, Molybdän und weiteren Metallen legiert. Den größten Teil des Einsatzes in Legierungen (mehr als 60 % des Gesamtverbrauchs) macht die Herstellung nichtrostender Edelstähle aus. Desweiteren wird es in anderen legierten Stählen eingesetzt, in Nichteisenlegierungen und in Superlegierungen, aber auch in Nickellegierungen und als reines Metall. Legierte Stähle, für die Nickel eingesetzt wird, sind Chromnickelstahl, Molybdänstahl und Titanstahl (Wikipedia 2010). Untergeordnet wird es auch in der Galvanotechnik und in anderen Anwendungen eingesetzt (Kuck 2009). Ein wichtiger Einsatzbereich von nickelführenden hochtemperaturfesten Stahllegierungen bzw. Superlegierungen sind

Wärmeleistungswerke (sogenannte 700° C-Klasse), wo durch die Erhöhung der Dampf-temperatur die Effizienz gesteigert werden konnte, oder auch Kernkraftwerke (Kuck 2009). Entsprechend der hohen Bedeutung der Stähle für das Nickelsystem wird der Nickelpreis maßgeblich von der Nachfrage durch den Stahlmarkt mitbestimmt (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Die Verschiedenheit der nickelführenden Legierungen ermöglicht eine Vielfalt in den Anwendungsfeldern. Es sind dies neben den oben genannten Anwendungen auch Haushaltsartikel, Fässer, Tanks, Münzen (3 %) und zunehmend auch hochwertige Batterien (Nickel-Oxyhydroxid, Zink-Nickel) und Akkumulatoren (Nickel-Cadmium, Nickel-Metallhydrid). Letztere sind verbreitet im Einsatz zur Speicherung von Energie in Personenfahrzeugen mit Hybridmotoren oder auch reinen Elektromotoren, die zunehmend in Serie gehen und in wachsender Stückzahl produziert werden, dort jedoch zunehmend von leistungsfähigeren Akkumulatoren auf Lithiumbasis konkurriert werden. Der Anteil von Nickel in elektrischen Zellen beträgt bisher ca. 5 % des gesamten Nickelverbrauchs und wächst stark – trotz der Konkurrenz der Akkumulatoren auf Lithiumbasis.

Reines Nickel wird unter anderem zur Herstellung von Laborgeräten eingesetzt, als Legierungselement in Temperaturmeßfühlern sowie zur Vergütung unedler Metalle (Vernickeln). Darüberhinaus wird Nickel zur Färbung von Kunststoffen und schwarzem Glas verwendet.

Der mit Abstand größte Nickelverbraucher ist heute die Volksrepublik China („apparent consumption“ in 2007: 348.000 t), maßgeblich aufgrund seiner dominierenden Stahlindustrie, die jene der Vereinigten Staaten und Japan seit mehreren Jahren übertrifft, und den starken Zuwächsen bei der Produktion von Edelstahl (nach Kawamoto 2008). Der Verbrauch von Nickel hat sich dadurch innerhalb von acht Jahren (1999-2007) verachtfacht.

Substitutionsmöglichkeiten

Für rostfreie Stähle gibt es bislang praktisch keine Alternative zu den Legierungsmetallen Nickel und Chrom (Müller 2003). Allerdings können sich diese beiden Metalle gegenseitig substituieren: Der Nickelgehalt in Stählen kann bei gleicher Korrosionsbeständigkeit verringert werden, indem der Chromgehalt erhöht wird, was in den vergangenen Jahren aufgrund des niedrigeren Chrompreises häufig angestrebt wurde. Auf diese Weise können bei technischer Eignung nickelfreie rostfreie Spezialstähle eingesetzt werden, beispielsweise in der Stromproduktion und der petrochemischen Industrie. Hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit können Titanlegierungen (im Temperaturbereich 500-900 °C) oder Spezialkunststoffe als Substitute für nickelhaltige Legierungen verwendet werden. Bei den Akkumulatoren kann die Lithium-Ionen-Technik aufgrund von Kostensenkungen mit der Nickel-Metallhydrid(NiMH)-Technik konkurrieren (Kuck 2009).

V.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

V.2.1. Abbau

Im Jahr 2000 wurde in Form diverser Erztypen (mit diversen Nickelgehalten) insgesamt Nickel in Höhe von 1,34 Mt abgebaut (Reck / Gordon 2008)⁴. Die gewonnenen Nickelerze und nickelhaltigen Erze lassen sich in sulfidische Erze und oxidische Erze unterteilen (Kerfoot 1991); bezogen auf den Nickelgehalt der gewonnenen Erze tragen die sulfidischen Erze zu ca. 60 %, die lateritischen zu ca. 40 % bei (Hilbrans / Hinrichs 1999). Da diese sich in ihrer Lagerung und Zusammensetzung unterscheiden und beide mengenmäßig bedeutend sind, werden sie in den folgenden Kapiteln separat beschrieben, soweit dies für die technisch-wirtschaftliche Verarbeitung von Bedeutung ist.

Sulfidische Erze

Die sulfidischen Erze werden zu ca. 95 % im Untertagebau gewonnen. Der Nickelgehalt der für die Nickelgewinnung genutzten Erze streut zwischen 0,3 % und 3,5 %; sie enthalten durchschnittlich 1,4 % Nickel⁵ und werden durch Bohren oder Sprengen gelöst (Hilbrans / Hinrichs 1999, Pohl 2005, Kerfoot 1991). Die Bauwürdigkeitsgrenze streut für die verschiedenen Lagerstättentypen naturgemäß. Für den Abbau im Tagebau kann das Erz : Abraum-Verhältnis bis zu 1 : 3,0 betragen.

Die Gangart der sulfidischen Erze von unedlen Metallen besteht häufig aus Eisensulfiden (Pyrit, Pyrrhotin), die zu *acid mine drainage*⁶ führen können und damit Grundwasser und Oberflächenwasser bedrohen (UNEP 1991). Die Abbaumethoden für sulfidische Nickelerze sind derart angepasst, dass die durchschnittliche Extraktionsrate 92 % erreicht. Grubenberge und Aufbereitungsberge werden bevorzugt als Füllmaterial für die Stollen verwendet, doch i. d. R. ist der Abraum nicht während der Abbauphase rückverfüllbar und überschüssige Grubenberge werden auf Halde gelagert, wo sie aufgrund ihrer Sulfidgehalte als umweltgefährdend einzustufen sind. Weitere unerwünschte Beimengungen der sulfidischen Erze sind Arsen, Cadmium und Blei (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Die bedeutendsten nickelführenden Minerale sulfidischer Erze sind nickelführender Pyrrhotin, Pentlandit und Chalkopyrit (Kerfoot 1991). Häufig treten in nickelhaltigen Erzen gleichzeitig Kupfer (bis zu 2,0 %), Kobalt, Platingruppenmetalle, Gold, Silber, Tel-

⁴ Im Rahmen des *Stocks and Flow Projects* (STAF) wurde das globale Nickelsystem systematisch für das Jahr 2000 untersucht (Reck et al. 2008; Reck / Gordon 2008). Zur Erhöhung der Konsistenz zwischen den Angaben zu den verschiedenen Prozessen wurde hier derselbe Datensatz zugrundegelegt und ggf. mit aktuelleren Zahlen ergänzt, z.B. bei starken Veränderungen gegenüber dem Jahr 2000.

⁵ Die unter Tage abgebauten Erze weisen mit 2,5 % Nickel im Durchschnitt höhere Nickelgehalte auf als die über Tage abgebauten mit 0,5 % (Summe Nickel und Kupfer)(Hilbrans / Hinrichs 1999).

⁶ *Acid mine drainage* ist die durch Oxidation sulfidhaltiger Minerale entstehende anorganische Wasserverschmutzung durch ausfallende Eisenverbindungen oder gelöste Schwermetalle wie Kupfer und Nickel. Sie tritt während und nach dem Betrieb entsprechender Minen auf.

lur, Selen, Eisen und Schwefel auf, welche den Wert der Erze erhöhen, da diese als Koppelprodukte gewonnen werden können; der Schwefelgehalt beträgt 5-20 % (Kerfoot 1991, Hilbrans / Hinrichs 1999).

Lateritische Erze

Bei den lateritischen Erzen bzw. Lateriten⁷ handelt es sich um oxidische und silikatische eisenreiche Erze, welche meist oberflächennah vorkommen und entsprechend im Tagebau abgebaut werden. Ihr Nickelgehalt beträgt durchschnittlich 1,9 %. Typische Erz : Abraum-Verhältnisse reichen von 1 : 0,5 bis 1 : 3,0. Aufgrund der relativ geringen Mächtigkeiten (meist < 10 m) sind die Ausdehnungen der Tagebau-Minen zuweilen gewaltig. Die lateritischen Erze werden mit Baggern und Frontschaufelladern abgetragen, wobei ein erheblicher landschaftlicher Eingriff und Flächenverbrauch stattfindet. Heutzutage wird der Abraum teilweise bereits während des Abbaus in die Tagebauminen verfüllt und rekultiviert. Zum Erreichen einer gleichbleibenden Erzqualität wird das Erz nach der Extraktion in der Regel intensiv gemischt. (Hilbrans / Hinrichs 1999)

Da der Gesamtenergieverbrauch zu beträchtlichem Anteil durch die zu transportierenden Abraummenen bestimmt ist, ist das Erz : Abraum-Verhältnis von entscheidender Bedeutung (Hilbrans / Hinrichs 1999). Eine Quantifizierung ist hier aufgrund fehlender Daten nicht möglich.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Sulfidische Erze:

Durch Wahl des geeigneten Abbauverfahrens kann man die Abbauverluste auf 5-20 % beschränken; die kostengünstigen Bruchbaumethoden treten aufgrund ihrer hohen Abbauverluste (ca. 40 %) nur selten auf (Hilbrans / Hinrichs 1999). Für mehrere Minen wird ein Nickelverlust in die Abgänge von 5-6 % berichtet (nach Kerfoot 1991).

Lateritische Erze:

Die Abbauverluste werden auf ca. 5 % eingeschätzt (Hilbrans / Hinrichs 1999). Insgesamt wurden die Nickelverluste im Abraum für das Jahr 2000 zu 167.000 t bestimmt (Reck / Gordon 2008, siehe auch **Abb. V-3**).

⁷ Laterite sind Produkte der chemischen Verwitterung kaolinisierter Muttergesteine (Peridotite) und bestehen überwiegend aus Kaolinit, Goethit, Hämatit, Gibbsit und Quarz (Murawski 1992, Hilbrans / Hinrichs 1999, Kerfoot 1991).

Tab. V-1: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste beim Abbau von Nickelerzen und nickelhaltigen Erzen

Erztypen ⁸	Umweltbelastung ⁹	Materialverluste	Bemerkungen
Sulfidische Erze	Sprenggase: ca. 77 kg Sprengstoff/t Nickel; Dieselabgase: ca. 200 l Diesel/t Nickel; Kohlendioxid: ca. 560 kg/t Nickel; Abwasser: Störung von Oberflächengewässer und Grundwasser; Abraum ¹⁰ /Berge (Halden): Flächeninanspruchnahme, <i>Acid Mine Drainage</i> ⁶	ca. 5-20 % Abbauverluste ¹¹	sulfidische Erze werden zu 95 % im Untertagebau abgebaut
Laterite	Dieselabgase: ca. 200 l Diesel/t Nickel; selten Sprenggase; ggf. Grubenwässer in Oberflächengewässer und Grundwasser (geringe Umweltbelastung zu erwarten); Flächeninanspruchnahme durch Abbau bewirkt weiträumigen Eingriff in die Landschaft, Abraum zwischen 50 % und 300 % der abgebauten Erzmenge	ca. 5 % Abbauverluste ²⁰	Laterite werden fast ausschliesslich im Tagebau abgebaut
durchschnittliche Weltproduktion“ (Hilbrans / Hinrichs 1999)	Abraum/Grubenberge: 52 t/t Nickel, davon nicht genutzte Aufbereitungsberge: 16 t/t Nickel Abgase: ca. 560 kg Kohlendioxid/t Nickel Grubenwasser: 42 m ³ /t Nickel	167.000 t	

V.2.2. Aufbereitung

Eine Aufbereitung findet lediglich bei den sulfidischen Erzen statt, da nur diese auf günstige Weise mit physikalischen Methoden angereichert werden können (Kerfoot 1991). Die globale Minenproduktion von Nickel betrug 1,1 Mt im Jahr 2000 und 1,7 Mt im Jahr 2007 (Reck / Gordon 2008, Kuck 2009).

Sulfidische Erze

Die Gangart sulfidischer Erze von unedlen Metallen besteht häufig aus Eisensulfiden (Pyrit, Pyrrhotin). Zu Beginn der Aufbereitung werden die Nickelerze aufgemahlen,

⁸ Die globalen Angaben in der Tabelle beruhen auf sieben erz- bzw. konzentratspezifischen Verfahren, die separat untersucht und anschließend gewichtet aggregiert wurden, sowohl für sulfidische Erze und Laterite, als auch für den Weltdurchschnitt (Hilbrans / Hinrichs 1999).

⁹ Unter Umweltbelastung werden hier unter anderem Emissionen (z.B. Kohlendioxid), und Ressourcenverbrauch (z.B. Flächeninanspruchnahme) verstanden. Ausgeschlossen sind mittelbare Größen wie Energieverbrauch. Die relativen Mengenangaben beziehen sich auf die erforderlichen Stoffmengen im Weltdurchschnitt zur Produktion von einer Tonne Nickel (Hilbrans / Hinrichs 1999).

¹⁰ Der Abraum kann im Tagebau bis zu 300 % des abgebauten Erzes betragen, zu Beginn der Abbau-phase auch mehr (Hilbrans / Hinrichs 1999).

¹¹ Der Begriff Abbauverluste beschreibt hier die Verluste an Nickel in nickelführenden Erzen vor der Erzaufbereitung, bezieht sich also auf das Nickel in den gesamten abgebauten nickelführenden Erzen.

häufig bis zu 80 % < 75 µm (Hilbrans / Hinrichs 1999). Die bedeutendste Aufbereitungsmethode zur Anreicherung der Nickelsulfiderze ist die Flotation, oft auch mehrstufig, nach der das Nickelkonzentrat (4-10 % Nickel) entwässert wird.

Entscheidend für das Nickelausbringen und den Nickelgehalt der Konzentrate ist der Umgang mit Pyrrhotin, wobei sich diese beiden Zielgrößen gegenseitig konkurrenzieren (Kerfoot 1991). Pyrrhotin wird mittels magnetischer Separation, gegebenenfalls auch durch Flotationsseparation, von den Nickelmineralen bestmöglich abgetrennt (UNEP 1991), doch eine vollständige Trennung ist nicht möglich. Die Nickelkonzentrate bzw. Nickel-Kupfer-Mischkonzentrate erreichen Nickelgehalte von 4-20 %, durchschnittlich ca. 8 %¹².

Oxidische Erze

Oxidische Erze weisen eine Feuchte im Bereich 22-40 % auf; sie können nach Trocknung direkt in pyrometallurgische oder hydrometallurgische Prozesse eingebracht werden und benötigen keine aufwändige Aufbereitung (UNEP 1991). Bei einer Absiebung von verhärteten, nickelärmeren Gesteinskörpern findet eine leichte Anreicherung des Nickelgehaltes statt, beispielsweise von 1,5 % auf 1,7 %; Nickelverluste sind hierbei in der vorliegenden Fachliteratur nicht dokumentiert und werden als vernachlässigbar erachtet. Die Trocknung ist jedoch häufig mit fossilen Brennstoffen durchgeführt worden, so dass ca. 30 % des gesamten Energieverbrauchs der Aufbereitung und metallurgischen Verarbeitung auf die Trocknung entfällt.

Umweltbelastungen und Materialverluste

*Acid mine drainage*⁶ tritt häufig dort auf, wo pyrit- oder pyrrhotinhaltige Gesteine aufgeschlossen sind und auf den Grundwasserspiegel treffen (UNEP 1991). Die nicht verwertbaren abgetrennten eisensulfidhaltigen Gesteine bedrohen daher das Grundwasser und Oberflächengewässer durch ihre relativ hohen Schwermetallgehalte (UNEP 1991).

Abwasser der Aufbereitung der Nickelsulfide durch Flotation kann die Umwelt belasten, indem Schwebstoffe, Schwermetalle in Lösung, Thiosalze (Thiosulfate) oder Flotationsmittel freigesetzt werden. Typische Werte eingesetzter Flotationsmittel sind pro Tonne Nickelsulfiderz: 35-60 g Kupfersulfat, 500-600 g Schwefelsäure, 225-400 g Kalk, 60-85 X-Amyl-xanthate, 20-25 g Dowfroth 250 (Schäumer). Abgesehen von Kupfersulfat sollten in gut abgestimmten Flotationsprozessen die meisten Chemikalien an die Mineralienoberfläche gebunden sein (UNEP 1991); dort sind sie einer Freisetzung weitgehend entzogen.

Für zwei bedeutende Aufbereitungstypen sind die Verluste in die Abgänge angegeben zu 6 % (Clarabelle-Hütte) bzw. 12 % (Copper Cliff-Hütte, inklusive 7 % in Pyrrhotin-

¹² Höhere Nickelgehalte sind technisch möglich, doch würden diese höhere Nickelverluste bedingen (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Konzentraten) des Nickelgehaltes (Kerfoot 1991); es wird hier der durchschnittliche Wert von 9 % Nickelverlust angenommen. Die abgelagerten Rückstände der Aufbereitung haben technisch begründet Wertmetallanteile von ca. 0,1 % (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Oxidische Erze hingegen werden kaum aufbereitet. Durch Siebklassierung findet eine sehr schwache Anreicherung um ca. 0,1-0,2 % Nickel statt (Hilbrans / Hinrichs 1999); die Verluste werden hier als vernachlässigbar eingeschätzt. Das Einsparpotential für Energie bei der Trocknung ist relevant; es kann durch Vortrocknung durch Sonnenwärme, Vakuumtrocknung oder Einsatz von Prozessrestwärme realisiert werden (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Insgesamt werden die Nickelverluste bei der Aufbereitung auf 74.000 t geschätzt (Reck / Gordon 2008).

Tab. V-2: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Aufbereitung der Nickelerze

Nickelerz (Mineral)	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Sulfidische Erze	Aufbereitungsberge (Halde): Flächeninanspruchnahme, Acid Mine Drainage bei Eisensulfiden Wasserverschmutzung durch gelöste Schwermetalle, Säuren, Thiosalze, Schwebstoffe, Flotationsmittel ¹³ : 39 kg/t Nickel	Verluste beim Nickelausbringen ca. 9 % (Pyrrhotin-Konzentrat und Tails), das sind ca. 72.000 t ¹⁴	
Laterite, Nickeloxide	ausgesiebte Hätlinge werden auf Berge gelagert: Flächeninanspruchnahme	vernachlässigbar	
durchschnittliche Weltproduktion“ (Hilbrans / Hinrichs 1999)	Aufbereitungsberge (Halde): 46 t/t Nickel, davon nicht genutzter Anteil 29 t/t Nickel	ca. 74.000 t	

V.2.3. Verarbeitung

Die Prozesse der Verarbeitung von Nickelkonzentraten bzw. -erzen finden in Hütten statt und sind wesentlich dem Ausgangsgestein angepasst (Stadelhofer et al. 2009), damit also sehr vielfältig: „nahezu alle in der Metallurgie und der anorganischen Chemie bekannten Verfahrensschritte“ werden bei der Verarbeitung von Nickel genutzt, so dass hier nur ausgewählte wichtige Prozessrouten dargestellt werden können (Hilbrans / Hinrichs 1999). Da vergesellschaftete Metalle wie Eisen, Kupfer und Kobalt die chemisch-metallurgische Konzentrierung und Raffination erschweren, kommen bei der Nickelherstellung teils komplexe Verfahren zur Anwendung; die Verarbeitung erfordert in jedem Fall einen relativ hohen Energieaufwand, so dass die gewählte Verfahrensrouten

¹³ Typische Einsatzmengen von Flotationsmitteln pro Tonne Nickelsulfiderz sind im Text angegeben.

¹⁴ Gewinnung mal 60 % (Anteil sulfidischer Erze) mal 9 % = 72.360 t/a.

unter anderem von der Verfügbarkeit günstiger Energie abhängt bzw. deren Energieform. Es lassen sich bei der metallurgischen Verarbeitung grob zwei Verfahren unterscheiden: die pyro- und die hydrometallurgische Verarbeitung, wobei die pyrometallurgische Verarbeitung überwiegt (Hilbrans / Hinrichs 1999). Beide Verfahren kommen sowohl für sulfidische, als auch für lateritische zur Anwendung.

Die weltweite Hüttenproduktion von Nickel betrug im Jahr 2000 ca. 1,12 Mt (Reck / Gordon 2008) und im Jahr 2007 ca. 1,34 Mt (Kuck 2009).

Sulfidische Erze

Das Nickelausbringen bei den sulfidischen Erzen variiert in Abhängigkeit der Konzentrationseigenschaften zwischen 60 % und 95 %. Es werden zahlreiche Verfahren zur metallurgischen Gewinnung von Nickel aus sulfidischen Erzen angewandt¹⁵. Grundsätzlich besteht der Verhüttungsprozess aus den Prozessen Rösten, Schmelzen und Konvertierung. Man unterscheidet hierbei Verfahrenslinien für Nickelkonzentrate (ca. 10-11 % Nickel) und für Nickelkupferkonzentrate (3-8 % Nickel) (Hilbrans / Hinrichs 1999). Den beiden Verfahren sind die ersten Verfahrensstufen gemein, nämlich das Trocknen und das (partielle) Rösten, bei dem das sulfidische Erz in oxidierte Form überführt wird. Dabei wird das Eisen als Oxid im Elektroofen verschlackt. Der dabei freigesetzte Schwefel wird nach Möglichkeit abgetrennt und zur Industriechemikalie weiterverarbeitet, doch wo der finanzielle Aufwand zu groß ist oder es keine Nachfrage nach Schwefelsäure in ökonomischer Transportdistanz gibt, wird er nach chemischer Umwandlung deponiert oder in Form von Schwefeldioxid in die Atmosphäre emittiert (Kerfoot 1991).

I. Verfahren für Nickelkonzentrate

(Ia) Nach dem Rösten werden die entstandenen Nickeloxide im Flammofen zu Nickelstein verschmolzen, bei dem es sich um ein komplexes Sulfid handelt. Dieser wird anschließend im Konverter durch Verblasen mit Druckluft vom Eisenanteil befreit, wobei die nickelreiche Konverterschlacke erneut in den Elektroofen zurückgeführt wird und Nickelverluste kaum auftreten. Nickelfeinstein („Nickelmatte“), das Produkt aus dem Konverter, enthält neben Nickel (ca. 75 %), Kupfer und Schwefel (ca. 20 %) auch kleinere Mengen an Kobalt, Eisen, Sauerstoff und Spuren von Edelmetallen und unerwünschten Spurenstoffen. Der Nickelfeinstein wird zu Anoden gegossen und einer Reduktionselektrolyse unterzogen. Als Produkt erhält man Nickel in handelsüblicher Reinheit. Nach Umsatz von 75-80 % der Anoden werden die verbleibenden Anodenreste eingeschmolzen und erneut der Elektrolyse zugeführt (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Ein Teil der Matte wird pyrometallurgisch (d.b. thermisch) weiterverarbeitet (Kerfoot 1991).

¹⁵ Das geeignetste Verhüttungsverfahren hängt i. d. R. von den Mengenverhältnissen der Minerale Pyrrhotin, Pentlandit und Chalkopyrit ab (Kerfoot 1991). Aufgrund der Vielfalt an Verfahren kann hier nur ein Überblick über die wichtigsten zum Einsatz kommenden Verfahren gegeben werden.

(Ib) Alternativ zur Verarbeitung im Elektroofen kann Nickelstein auch im Schwebeschmelzverfahren erzeugt werden, welches statt elektrischer Energie überwiegend Energie in Form von Erdgas erfordert; diese Alternative ist nur rentabel, wo günstiges Erdgas zur Verfügung steht. Nach Trocknung des Konzentrates werden – analog zu (Ia) – die Nickelkonzentrate zu Nickelstein bzw. Kupfer-Nickel-Eisen-Stein verschmolzen. Dabei fallen pro Tonne Nickel ca. 5 t Schlacke an, welche nach Nachbehandlung nur ca. 0,15-0,30 % Nickel enthält. Der Nickelstein (44 % Nickel) wird durch Verblasen im Konverter auf 70-75 % Nickel angereichert; auch hier wird die anfallende Konverterschlacke in den Schwebeschmelzofen zurückgeführt. Als Produkt erhält man Nickelfeinstein, auf den eine mehrstufige Drucklaugung angewandt wird (unter Zugabe von Ammoniak). Schließlich wird aus der gereinigten Lauge das Nickel mithilfe von Wasserstoff (hergestellt aus Erdgas) reduziert. Das Nickelpulver wird gesintert und zu Rondellen verarbeitet, in der Regel durch Wärmebehandlung (Hilbrans / Hinrichs 1999).

In beiden Verfahren wird das Schwefeldioxid der Röstgase zu Schwefelsäure verarbeitet. Die gereinigte Schlacke wird als Baumaterial genutzt (EC 2001).

II. Verfahren für Nickelkupferkonzentrate

Auch bei den Nickelkupferkonzentraten kommen mehrere Verfahren zum Einsatz. Die folgenden Rohhüttenverfahren sind die bedeutendsten (Hilbrans / Hinrichs 1999):

- (IIa) Rösten in Wirbelschicht, kombiniert mit Elektroofenschmelzen und Verblasen im Konverter.
- (IIb) Schwebeschmelzen mit Verblasen des Rohsteins im Konverter; dieses Verfahren ähnelt dem von (Ib), jedoch erfordert die Trennung von Kupfersulfid und Nickelsulfid anschließend statt der Drucklaugung hier die Abfolge von Tempern, Mahlen und Flotation; das Nickelsulfid wird zu Nickeloxid geröstet, das daraufhin zu Metall reduziert wird; unerwünschte Verunreinigungen werden durch Elektrolyse entfernt.
- (IIc) Rösten im Etagenofen, kombiniert mit Schmelzen im Flammofen zu Rohstein und anschließendem Verblasen im Konverter zu Feinstein. Im Anschluss ähnelt dieses Verfahren demjenigen von (IIb), lediglich bei der Entfernung von Verunreinigungen werden statt der Elektrolyse ein Carbonylverfahren¹⁶ angewandt; man erhält reine, nahezu kobaltfreie Nickelqualitäten, z.B. Carbonylnickel (Nickelgehalt 98,5 % bis 99,8 %) und Mond-Kugelnickel (99,5 %). Als Nachteil der

¹⁶ Bei Carbonylverfahren bilden Eisen, Nickel und Kobalt mit Kohlenmonoxid gasförmige Verbindungen (sogenannte Carbonyle), doch bei weiterer Temperaturerhöhung werden die Carbonyle bei stoffspezifischen Temperaturen wieder zersetzt, so dass eine Stofftrennung ermöglicht wird.

Flammofen Variante (IIc) wird zunehmend gesehen, dass die spezifisch geringen Gehalte an Schwefeldioxid dessen wirtschaftliche Rückgewinnung verhindern, so dass dieses in den Abgasen der Öfen verbleibt und dadurch in die Umwelt gelangt.

Charakteristisch für die Verarbeitung der Nickelkupferkonzentrate (IIa, IIb, IIc) ist die Trennung des Nickelkupfersteins in Nickel und Kupfer. Hier werden – inklusive der oben genannten Verfahren – insgesamt vier verschiedene Verfahren eingesetzt, nämlich die ammonalkalische Drucklaugung (insbesondere bei nickelarmen Erzen), die schwefelsaure Drucklaugung, die chloridische Laugung sowie das Tempern. Grundsätzlich kann jedes der vier Verfahren ökologisch einwandfrei betrieben werden (Hilbrans / Hinrichs 1999). Auch bei der anschließenden Nickelgewinnung aus den Zwischenprodukten werden diverse verschiedene Verfahren genutzt, über deren Umweltrelevanz jedoch auf Basis der vorliegenden Literatur keine Aussagen gemacht werden können.

Oxidische Erze

Da Nickel überwiegend zur Herstellung von Edelstahl bzw. Eisen-Nickel-Legierungen verwendet wird und Eisen ein natürlicher Begleiter in den Lateriten ist, werden lateritische Nickelerze lediglich bis zu dem Zwischenprodukt Ferronickel verarbeitet. Dabei handelt es sich um eine nickelhaltige Eisenlegierung, die ohne weitere Aufbereitung der Stahlherstellung zugeführt werden kann, weswegen die oxidischen Erze bevorzugt zur Produktion von rostfreien Stählen verwendet werden. Je nach eingesetztem Verfahren kann aus den oxidischen Lateriten zusätzlich der Kobaltanteil (ca. 0,3 %) gewonnen werden.

Obwohl ein relativ hoher Energieaufwand¹⁷ erforderlich ist, werden lateritische Nickelerze ohne Aufbereitung in den Verhüttungsprozess gebracht, da eine entsprechende Aufkonzentrierung mit physikalischen Methoden bisher nicht möglich ist. Die zahlreichen zur Verfügung stehenden Verfahren zur Verhüttung richten sich nach dem Roherztyp:

1. Pyrometallurgische Verarbeitung von silikatischen Nickellateriten zu Ferronickel:

Zuerst werden die silikatischen Nickellaterite im Drehrohrofen getrocknet und vorreduziert. Anschließend wird das Zwischenprodukt durch Elektroschmelze reduziert und dadurch Ferronickel (15-35 % Nickel) erzeugt¹⁸. Das Reduzieren

¹⁷ Im Vergleich zu sulfidischen Erzen wird ca. die zwei- bis dreifache Energiemenge benötigt (Kerfoot 1991).

¹⁸ Beim Schmelzen bzw. Verblasen von Ferronickel kann Nickelstein erzeugt werden, der in der Verfah-

erfolgt durch Zugabe von Reduktionsmittel in die Elektroöfen. Als Zwischenprodukt erhält man Luppen aus Ferronickel (22 % Nickel). Beimengungen von Kohlenstoff, Schwefel, Silizium und Phosphor werden i. d. R. im Pflannenofen durch Zugabe von Soda bzw. Sauerstoff oder Eisenerz beseitigt. Es wird davon ausgegangen, dass infolge der reduzierenden Ofenatmosphäre Kohlenmonoxid-Emissionen freigesetzt werden.

2. Hydrometallurgische Verarbeitung von oxidischen Nickellaterite (Limonite) zu Nickeloxidsinter:

Nach Trocknen in Trockentrommeln, Kalzinieren und Reduzieren in Etagenöfen erfolgt eine ammonalkalische Laugung und Fällung als Aminkomplex. Schließlich erfolgt die Sinterung zu Nickeloxidsinter.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Sulfidische Erze: Betrachtet man die Vielzahl der möglichen Verfahren zur Verhüttung von Nickelsulfiden, so sind grundsätzlich alle von ihnen ökologisch sauber betreibbar und erlauben eine hohe Ausnutzung der Nickelrohstoffe (Hilbrans / Hinrichs 1999). Relevante Unterschiede von Verfahrenslinien liegen weniger in der Wahl der Energieträger als vielmehr in den umgesetzten Materialmassen, die direkt durch den Nickelgehalt der eingesetzten Erze bestimmt werden. Die Auswahl eines Verfahrens für eine spezifische Mine ist bei gegebener Erzqualität primär eine betriebswirtschaftliche Entscheidung (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Als zentrales Umweltproblem sulfidischer Nickelerze werden die Emissionen von Schwefeldioxid während der Verhüttung angesehen (Kerfoot 1991), die beim Rösten und Verblasen freigesetzt werden (Hilbrans / Hinrichs 1999, siehe auch **Abb. V-2**). Obwohl moderne Verhüttungstechnik eine befriedigende Abscheidung des Schwefeldioxids erlaubt, fehlt es Öfteren eine ausreichende Nachfrage nach Schwefelsäure in entsprechender Transportdistanz (insbesondere für abgelegene Anlagen), so dass das Schwefeldioxid mangels Abscheidung in die Atmosphäre freigesetzt wird. Zu beachten ist auch, dass derartige Abscheidung in einigen Anlagen zusätzlichen – i. d. R. fossilen – Brennstoff benötigt (Kerfoot 1991). Neben diesem *end-of-pipe*-Ansatz kann man auch den Schwefelinput in die Prozesse minimieren, indem man den Eintrag des Pyrrhotins, das Hauptträger des Schwefels ist, durch Abtrennung bestmöglich unterbindet (Schwefeldioxid-Reduktion bis zu ca. 50 %). Dieses Verfahren ist kostspielig, die Nickelausbringung wird verringert und darüberhinaus wird eine Energiequelle entfernt, welche den Schmelzprozess unterstützt, so dass zusätzliche Energie eingesetzt werden muss (Kerfoot 1991). In früheren Jahren wurde das Pyrrhotin-Konzentrat durch Inco verhüttet und damit Nickel gewonnen, doch infolge strengerer Schwefelsäureemissionsbeschränkungen wurde dieses Verfahren mangels Rentabilität bereits in

renslinie der Nickelsulfide als Prozessinput zu Nickelstein weiterverarbeitet werden kann. Diese Produktionslinie spielt jedoch insgesamt nur eine untergeordnete Rolle.

den 1980er Jahren eingestellt (Kerfoot 1991).

Daneben treten folgende weitere Emissionen in Luft auf wie andere saure Gase, Stickoxide, Schwermetalle (einschließlich deren Verbindungen), Chlorgas, flüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC), Kohlenmonoxid und Carbonyle, aber auch Staub (EC 2001). Die wichtigsten Emissionen in Wasser sind Metalle und deren Verbindungen, insbesondere von Kupfer, Nickel, Kobalt, Arsen und Chrom, daneben auch Fluoride, Sulfate und Chloride (EC 2001).

Die Nickelverluste sind abhängig vom Grad des Oxidationsprozesses während dem Rösten; ein hoher Röstgrad erhöht den Nickelgehalt in der Nickelmatte (infolge überproportionaler Oxidation und anschließender Entfernung des Eisens), jedoch wird dadurch auch mehr Nickel oxidiert. Mit den Eisenoxiden gelangen also auch Nickeloxide beim Schmelzen in die Schlacke und erhöhen damit den Nickelverlust (Kerfoot 1991). Zusätzlich kann Nickelmatte in Form von kleinen Einschlüssen in die Schlacke gelangen. Aufgrund des Vorhandenseins von residualen Eisensulfiden in der Schmelze geht schließlich nur „eine kleine Menge“ Nickel in die Schlacke verloren (Kerfoot 1991). Die Schlacke des Konverterprozesses wird aufgrund ihrer relativ hohen Nickelkonzentration in den Schmelzprozeß zurückgeführt sogenannte „Retourschlacke“ (ca. 2-3 % Nickel); hingegen verbleibt ein geringer Nickelanteil in der Absetzschlacke der Schmelzprozesse (0,1-0,3 % Nickel).

Bei der Aufbereitung der sulfidischen Nickelerze wird das Primärausbringen zu 91 % angegeben; der Nickelverlust beträgt also 9 % (aufgrund der relativ intensiven Aufbereitung von Koppelprodukten) (Hilbrans / Hinrichs 1999). Ein Großteil dieser Fraktion kann jedoch über Zwischenprodukte durch Sekundärproduktion rückgewonnen werden. In diesen Fällen handelt es sich also nicht im eigentlichen Sinn um Nickelverluste.

Sulfidische und oxidische Erze: Die festen Reststoffe sind im Rahmen der Lagerung generell relativ gering umweltbelastend, da die Gewinnung des Nickels eine aggressive Behandlung erfordert und potentiell umweltbelastende Stoffe bereits weitgehend herausgelöst sind (bzw. entsprechend stabil gebunden) (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Die Nickelverluste aus pyrometallurgischen Prozessen oxidischer Erze bis zu Ferronickel betragen über die Schlacken ca. 5 %. Die Schlacken enthalten dadurch ca. 0,1-0,2 % Nickel (Kerfoot 1991, Hilbrans / Hinrichs 1999). Die Nickelverluste aus hydrometallurgischen Prozessen konnten nicht ausreichend ermittelt werden. Im *chloride leach process* wird die Gesamtextraktion zu 90 % angegeben (Kerfoot 1991), woraus ein Verlust als Rückstand aus den Laugeprozessen von ca. 10 % geschlossen wird. Dies wird als Durchschnitt für die hydrometallurgischen Prozesse angenommen.¹⁹

Bei der Aufbereitung der lateritischen Nickelerze wird das Primärausbringen zu 92 %

¹⁹ Da ein durch Stoffflussanalyse ermittelter Wert des *Stocks and Flows (STAF)*-Projektes vorlag (Reck / Gordon 2008), wurde zur Wahrung der Konsistenz auf eine eigene Berechnung der Verluste in die Schlacken verzichtet.

angegeben; der Nickelverlust beträgt also lediglich 8 % (Hilbrans / Hinrichs 1999). Die Nickelverluste in die Schlacken bei der Gewinnung von Primärnickel wurden für das Jahr 2000 zu 74.000 t bestimmt (Reck / Gordon 2008).

Tab. V-3: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Nickelverhüttung

Nickelerz (Mineral)	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Sulfidische Erze	Emissionen in die Luft: Kohlendioxid ca. 3,3 t/t Nickel, saure Gase, Chlorgas, Stickoxide, flüchtige Kohlenwasserstoffe, Carbonyle, Flugstaub 0,28 t/t Nickel; Emissionen in Wasser: Metalle und deren Verbindungen, das sind Kupfer, Nickel, Kobalt, Arsen, Chrom, Fluorid, Sulfate und Chloride; Schwefelsäure 8,3 t/t (ggf. Schwefeldioxid-Emissionen von Hütten); Anodenschlamm 0,11 t/t Nickel (Schwermetalle und deren Verbindungen); Laugereirückstände 0,03 t/t Nickel; Energiebedarf 71 GJ/t Nickel.	9 %, bezogen auf Nickelinhalt in den Konzentraten	
Laterite, Nickeloxide	Kohlendioxid ca. 29 t/t Nickel; Laugereirückstände 9,65 t/t Nickel; Flugstaub 1,05 t/t Nickel; Pyrometallurgie: ggf. Kohlenmonoxid-Emissionen; Energiebedarf 530 GJ/t Nickel.	Pyrometallurgie: 5 %; Hydrometallurgie: 10 %; Gesamt: 8 % (bezogen auf Nickelinhalt in den aufbereiteten Erzen).	Übertragbarkeit auf alle Laugungsprozesse unsicher
„durchschnittliche Weltproduktion“ (Hilbrans / Hinrichs 1999)	Kohlendioxid ca. 16 t/t Nickel; Schwefelsäure 4,4 t/t Nickel; Laugereirückstände 4,5 t/t Nickel; Flugstaub 0,7 t/t Nickel; Schlacke 24 t/t Nickel; Energiebedarf 287 GJ/t Nickel.	74.000 t	
Mixed (integrated) production process: Nickel and Copper Plant, Norway (Bezugsjahr 2006) ²⁰	Emissionen in Luft / in Wasser [kg/t Metall Kupfer plus Nickel]: - Cd 0,0002/0,0005 - Hg 0,000003/0,000003 - Pb 0,0002/0,0002		

V.2.4. Raffination

Gemäß dem Verwendungsmuster von Nickel bestehen keine hohen Reinheitsanforderungen an die Produktion für die Hauptanwendungen (im Vergleich zu beispielsweise

²⁰ Nach einem Bericht der OSPAR-Kommission zur Übersicht von Cadmium, Quecksilber- und Blei-Emissionen während der Primärproduktion von Nichteisenmetallen in europäischen Ländern (OSPAR 2008).

Kupfer). So enthalten die Nickelprodukte Ferronickel und Nickeloxid, die aus lateritischen Erzen gewonnen werden, gewisse Unreinheiten wie Kobalt, Kupfer und weitere Spurenstoffe, da sie nach den Schmelzprozessen nicht weiter raffiniert wurden. Diese Nickelprodukte (class II) sind ausreichend rein zur Produktion von rostfreiem Stahl (*stainless steel*) (Kerfoot 1991).

Für einige Anwendungen sind jedoch hochreine Nickelprodukte (class I) erforderlich, wie Elektrolysekathoden, Carbonylpulver und wasserstoffreduziertes Pulver. Sie werden ausgehend von sulfidischen Erzen hergestellt. Mithilfe der Raffination kann man einerseits die vorhandenen Unreinheiten entfernen, um die gewünschte Nickelqualität zu erhalten, andererseits um daraus hochwertige Edelmetalle und Platingruppenmetalle zu gewinnen (Kerfoot 1991). Als primäre Nickelprodukte werden heutzutage Kathoden, Granalien, Pulver, Briketts, Rondellen gehandelt,

Zu den Raffinationsmethoden gehören Elektroraffination und *electrowinning*, zwei wichtige Methoden auf Basis der Galvanik zur Reinigung von Nichteisenmetallen; Alternativen dazu sind die Carbonylraffination (in Kombination mit dem Langer-Mond-Prozeß) und die Wasserstoffreduktion, bei der Nickelpulver hergestellt wird. Bei den Carbonyl-Verfahren können Verbindungen wie das organische Nickeltetracarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), ein Zwischenprodukt des Mond-Verfahrens, Umweltbelastungen bewirken. Zur Elektrolyse wird Energie zwischen 3,0 und 3,3 kWh/kg Nickel benötigt (Hirschberg 1999). Die Umweltbelastungen und Nickelverluste während der Raffination sind in der vorliegenden Fachliteratur nicht dokumentiert; die Nickelverluste werden als vernachlässigbar eingeschätzt.

Tab. V-4: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Nickelproduktion. Dargestellt sind die Produkte aus verschiedenen alternativen Raffinationsmethoden (Primärnickel)

Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Elektrolysekathoden	3,0-3,3 kWh/kg Nickel; sonst unbekannt	vernachlässigbar	
Carbonylpulver	Nickeltetracarbonyl; sonst unbekannt	vernachlässigbar	
wasserstoffreduziertes Pulver	unbekannt	vernachlässigbar	

V.2.5. Produktion nickelhaltiger Produkte / Rückgewinnung von Neuschrotten

Primärproduktion: Da Nickel zum Einsatz fast ausnahmslos weiterverarbeitet werden muss, ist die chemische Reinheit marktrelevant. Hochreines Nickel > 99,7 % (class I) umfasst elektrolytische Kathoden, Carbonylgranulat (*carbonyl refined granules*), Carbonylpulver sowie wasserstoffreduziertes Nickelpulver/Nickelbrikett, Pellets und Rondelle. *Wrought nickel* hat einen Nickelgehalt von mindestens 99,0 %. Weniger rein sind diverse Grade von Ferronickel und Nickeloxid (class II).

Weltweit wird mehr als 60 % der Primärnickelproduktion in Edelstählen²¹ eingesetzt (Nickel Institute 2009). Weitere wichtige Verwendungen sind Nichteisenlegierungen (12 %) sowie die Galvanotechnik (11 %) (Kuck 2009). Darüberhinaus werden zahlreiche Nickellegierungen und Nickel-Halbwaren produziert (ca. 13 %). Nach einer starken Wachstumsphase über mehrere Jahre macht der Einsatz von Nickel in Batterien bereits knapp 5 % des globalen Nickeinsatzes aus (Kuck 2009).

Sekundärproduktion: Nickelführende Neuschrotte von Formprozessen sind eine wichtige Quelle des Inputmaterials für die Produktion nickelhaltigen rostfreien Stahls. Nickel-führende Schrotte umfassen die Kategorien Edelstahl (*stainless steel*), Superlegierungen, Kupfer-Nickel-Legierungen und (reines) Nickel; die Schrotte einer Kategorie werden zum Recycling in solche Produktionsanlagen gebracht, die dieselbe Materialkategorie verarbeiten (Kerfoot 1991).

Die gesamte Produktion (Primär- und Sekundärproduktion) des Nickels inklusive seiner Legierungen und Verbindungen wurde für das Jahr 2000 zu 1,473 Mt bestimmt. Dabei fallen ca. 180.000 t Neuschrotte an, die weitestgehend rezykliert werden können, sowie Nickelverluste in Form von Industrieabfällen zu 15.000 t (Reck / Gordon 2008), also lediglich 1 % der Produktionsmenge (Kap. V.2.7). Der Input durch Schrotte (Neu- und Altschrotte) wurde summarisch zu 549.000 t bestimmt. Alle Angaben beziehen sich auf das Jahr 2000.

Nickellegierungen

Nickellegierungen werden aufgrund ihrer hohen Korrosionsbeständigkeit, speziellen physikalischen Eigenschaften und herausragenden Hochtemperaturbeständigkeit eingesetzt (Strassburg 1991); häufige Legierungselemente sind dabei Chrom, Kupfer, Eisen, Molybdän, Titan, Wolfram, Niob und Aluminium. Die Legierungen sind standardisiert (ASTM²² Standard bzw. DIN²³).

Weltweit wird Nickel in Kupfernickel für Münzen eingesetzt, üblicherweise mit einem Gehalt von 25 % Nickel, dem Rest Kupfer.

Nickelverbindungen

Die zahlreichen Nickelverbindungen machen lediglich ca. 3 % der Nickelproduktion aus (ausgenommen Ferronickel und Nickeloxide, welche in der Metallurgie eingesetzt werden). Haupteinsatzgebiete sind die Galvanotechnik, die Katalyse, Batterien und Pigmente.

Umweltbelastung und Materialverluste

Bei der Verarbeitung von Nickel kommt es verfahrensabhängig zu Materialverlusten.

²¹ Der Anteil der nickelführenden Stähle an den Edelstählen beträgt 62 % (nach Kuck 2009).

²² American Society for Testing and Materials

²³ Deutsches Institut für Normung

Grundsätzlich hängen diese vom jeweiligen Produkt ab und können nicht pauschal angegeben werden. Reste (Stanzreste, Späne etc.) können jedoch in der Regel gut recycelt werden. Größere Verluste treten vor allem bei spanenden Verfahren auf wie Drehen, Fräsen und Schleifen. Bei diesen Verfahren ist aufgrund der großen Zerspanungsarbeit auch von einem besonders hohen Energieverbrauch auszugehen. Bei anderen Umformungsverfahren sind die Materialverluste in aller Regel deutlich geringer als bei diesen spanenden Verfahren.

Das Aufkommen von Neuschrotten wurde für das Jahr 2000 zu insgesamt 180.000 t bestimmt, welche ohne bedeutende Verluste zurück in die Produktion (in der Regel: Stahlproduktion) geführt werden (Reck / Gordon 2008). Das Nickel gebunden in Stahl wird quasi vollständig recycelt (Müller / Graedel 2003); dies kann dadurch begründet werden, dass die nickelführenden Stahlsorten relativ wertvoll sind und dadurch das Recycling hoch entwickelt ist (siehe Kap. V.2.7).

Tab. V-5: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Produktion von Nickelprodukten, hier: Endprodukte ohne Einsatz im Stahl

Anwendungsbereich	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Durchschnitt Endprodukte (ohne Einsatz im Stahl)	Nickel (99,5 %, „ab Fabrik“)	Treibhausgasemissionen: 11,2 kg CO ₂ -äq/kg Nickel; Kumulierter Energieaufwand (KEA)(ProBas 2010): 194 MJ-äq/kg Nickel	vernachlässigbar	

V.2.6. Nutzung

Der weltweite Nickelverbrauch betrug im Jahr 2009 1,241 Mt (Primärnickel) (INSG 2011), der deutsche Verbrauch 80.100 t Raffinadenickel (BGR 2010).

Im Rahmen einer Stoffflussanalyse wurde der Nickelhaushalt für das Jahr 2000 untersucht (Reck / Gordon 2008): Der weltweite Nickelverbrauch betrug im Jahr 2000 1,473 Mt, zeitgleich wurden insgesamt 604.000 t Nickel (41 % bezogen auf den Inputfluss) nach deren Nutzung entsorgt.

Der Gesamtverbrauch setzt sich aus Primärnickel und Sekundärnickel (recyciertes Nickel) zusammen; im Jahr 2000 deckte Sekundärnickel ca. ein Drittel des Gesamtverbrauchs (Reck / Gordon 2008). Im Jahr 2007 betrug der weltweite Primärnickelverbrauch 1,32 Mt (nach Kuck 2009). Der größte Verbraucher von Primärnickel war 2007 die Stahlindustrie²⁴, deren Nachfrage sich wie folgt aufteilte: EU (234.000 t), China (227.000 t) und Japan (113.000 t).

Die Endnutzung teilt sich auf zahlreiche Anwendungen auf, von denen die wichtigsten

²⁴ Die globale Edelstahlproduktion betrug 27,8 Mt im Jahr 2007 (nach Kuck 2009).

sind: Gebrauchsgüter (Haushaltsartikel, Fässer/Tanks, Münzen, Batterien), gefolgt vom Maschinenbau sowie der Fahrzeugindustrie (Bezugsraum: westliche Welt, 1987) (Kerfoot 1991, Hilbrans / Hinrichs 1999). Superlegierungen mit Nickelanteilen sind wichtige Materialien zur Herstellung von Flugzeugturbinen (Kuck 2009). Die Nachfrage nach Nickelschaum und Spezial-Nickelmetallpulver für Akkumulatoren stieg in den vergangenen Jahren weltweit stark an, da die meisten Fahrzeuge mit Hybridmotoren zur Zwischenspeicherung von Energie Nickelmetallhydrid-Akkumulatoren verwenden (in den Vereinigten Staaten) (Kuck 2009).

Nickel ist bei den meisten Einsatzbedingungen stabil und weist keine relevanten dissipativen Verluste während der Nutzungsphase auf. Die Lebensdauer der meisten Nickelprodukte, insbesondere im Maschinenbau und in Fahrzeugen, ist relativ lang und kann 20 oder mehr Jahre erreichen. Eine Ausnahme bilden Batterien und Akkus, deren Lebensdauer im Allgemeinen wesentlich kürzer und bei denen mit einem hohen Anteil an dissipativen Verlusten zu rechnen ist.

V.2.7. Recycling nickelhaltiger Produkte/Abfälle

Zu unterscheiden sind:

1. die Rückgewinnung von metallischem Nickel sowie Nickellegierungen (reine Rezyklierung),
2. die Rückgewinnung von nickelhaltigen Edelstählen als Edelstahl (im Allgemeinen Vermischung),
3. die Rückgewinnung von nickelhaltigen Stählen in niedrigwertigere Stahllegierungen („downcycling“), in denen Nickel weitestgehend nicht mehr (als solches) genutzt wird.

Ein Recycling von Nickel ist teilweise etabliert. In den Vereinigten Staaten beträgt der Anteil von Sekundärnickel am Gesamtverbrauch 38 % (Kuck 2009).

Bezogen auf das Recyclingvolumen wird am meisten Nickel in Form von Stählen rückgewonnen, das bedeutet (2) und (3) dominieren. Bei der technischen Rückgewinnung bleibt Nickel vollständig im Stahl erhalten, da keine Verluste in die Schlacke auftreten (Müller 2003). Verluste kommen dadurch zustande, dass einerseits nickelhaltige Stähle bzw. Nickelprodukte statt dem Recycling zugeführt teilweise deponiert werden, andererseits mit niedrigwertigen Stahlsorten vermischt werden, so dass eine spätere stoffliche Nutzung des Nickels unterbunden wird („downcycling“). Hingegen sind bei der Rezyklierung von metallischem Nickel sowie hochwertigen Nickellegierungen nur relativ geringe Materialverluste zu erwarten. Nickelhaltige Batterien und Akkumulatoren werden häufig nicht rezykliert, allerdings machen diese lediglich ca. 5 % am Verbrauch aus.

In den USA trugen Schrotte in den 1980er Jahren ca. 40 % des Nickels bei, der zur Produktion von Edelstahl eingesetzt wird, ohne die werksinternen Schrotte der Produk-

tionsanlagen zu berücksichtigen (Kerfoot 1991). Eine wichtige Rolle hat dabei die INMETCO²⁵ gehabt, die nickelhaltige Abfälle aus der Spezialstahlproduktion sammeln und in Edelstahl umschmelzen (in den 1980er Jahren ca. 40.000 t/a). INMETCO schmelzt verschiedene Schrottqualitäten um, daneben auch Flugaschen, Glühspan und Drehbankspäne. 1985 begann auch Falconbridge, nickel- und kobaltführende Legierungen in ihren Primärnickelhütten rückzugewinnen (Kerfoot 1991). Zur Nutzung der Schrotte in Deutschland liegen keine Angaben vor.

Umweltbelastung und Materialverluste

Mithilfe der ausgewerteten Fachliteratur konnten hinsichtlich des Recyclings nickelhaltiger Wertstoffe keine Umweltbelastungen spezifiziert werden. Insgesamt wurden im Jahr 2000 von den 604.000 t Nickel, das entsorgt wurde, 350.000 t Nickel in Form von Altschrotten relativ hochwertig rezykliert, was einer Rückgewinnungsrate von 58 % entspricht. Vom übrigen Nickel gelangen ca. 87.000 t (14 %) in Rezyklierprozesse anderer Metalle, z.B. niedrigwertigeren Stahl und Kupferlegierungen („downcycling“), wo sie Großteils „entwertet“ werden, und weitere ca. 181.000 t (30 %) gehen an die Deponien verloren (Reck / Gordon 2008).

Weitere 15.000 t gelangen als Abfälle aus der Produktion in die Abfallbehandlung (Reck / Gordon 2008).

Tab. V-6: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Recycling nickelhaltiger Produkte/Abfälle

Rezyklierter Stoffstrom	Umweltbelastung	Materialverluste
Neuschrotte	unbekannt	268.000 t, davon: 181.000 t in Deponien, 87.000 t „downcycling“
(Alt-)Schrotte		

V.2.8. Nickel in die Deponien

Von den rostfreien Stählen und Nickellegierungen gelangen nur relativ geringe Mengen Nickel in die Deponien; der überwiegende Teil wird recycelt. Die Nickelmenge, welche im Jahr 2000 in Form von Stählen, weiteren nickelhaltigen Legierungen oder als reines Nickel in die Deponien verbracht wurde, beläuft sich auf 181.000 t (Reck / Gordon 2008).

Nickel ist weitgehend korrosionsresistent gegen Luft und nichtoxidierende Säuren, und insbesondere auch gegen Laugen. Unter den Bedingungen einer Deponie ist es weitgehend inert. Umweltbelastungen konnten nicht spezifiziert werden.

²⁵ International Metals Reclamation Company, Ellwood City, Pennsylvania

V.2.9. Nickel in die Umwelt und andere Senken

Bei Nickel und den nickelführenden Stählen überwiegt die nicht-dissipative Nutzung. Der größte Teil des Nickels wird rezykliert, wiedergewonnen und wiederverwendet. Aufgrund nicht ausreichender Datenlage ist eine Abschätzung für die jährlich in die Umwelt freigesetzten Mengen an Nickel nicht möglich. Eine Akkumulation von Schwermetallen wie Nickel im Klärschlamm kann gegenüber landwirtschaftlichen Flächen schädlich sein.

Eine Quantifizierung der Flüsse in die Umwelt war auf Basis der vorliegenden Fachliteratur nicht möglich.

V.3. Fazit

V.3.1. Verbesserungspotential

Eine bedeutende Umweltbelastung der sulfidischen Erze sind die Schwefeldioxid-Emissionen. Zwar wurde diese Belastung durch Verarbeitung zu Schwefelsäure und anschließenden Verkauf teilweise gemindert, doch nach wie vor wird Schwefelsäure in aquatische Systeme emittiert, wo diese Möglichkeit nicht genutzt wird. Daneben geht vom Abraum und den Abgängen der Aufbereitung eine Gefahr des *acid mine drainage*⁶ aus, die die Vorfluter bedroht.

Demgegenüber ist die Gewinnung aus lateritischen Erzen weniger mit derartigen Belastungen verbunden, doch mit einem ungefähr dreifachen Energieaufwand. Außerdem bewirkt der Abbau der lateritischen Erze im Tagebau eine hohe Flächeninanspruchnahme und damit einen weiträumigen Eingriff in die Landschaft. Der TMR für Nickelmetall ist mit 100-200 t/t relativ hoch.

Zur nachsorgenden Verringerung der Umweltbelastung durch *acid mine drainage* kann die Verwendung der nicht verwerteten Extraktion und der Aufbereitungsrückstände als Versatzmaterial im Tiefbau, eine fachgerechte Deponierung (eingekapselt) oder die Einbindung von Basenträgern in die Deponien eingesetzt werden. Diese Maßnahmen sind mit zusätzlichem Material- und Energieaufwand verbunden.

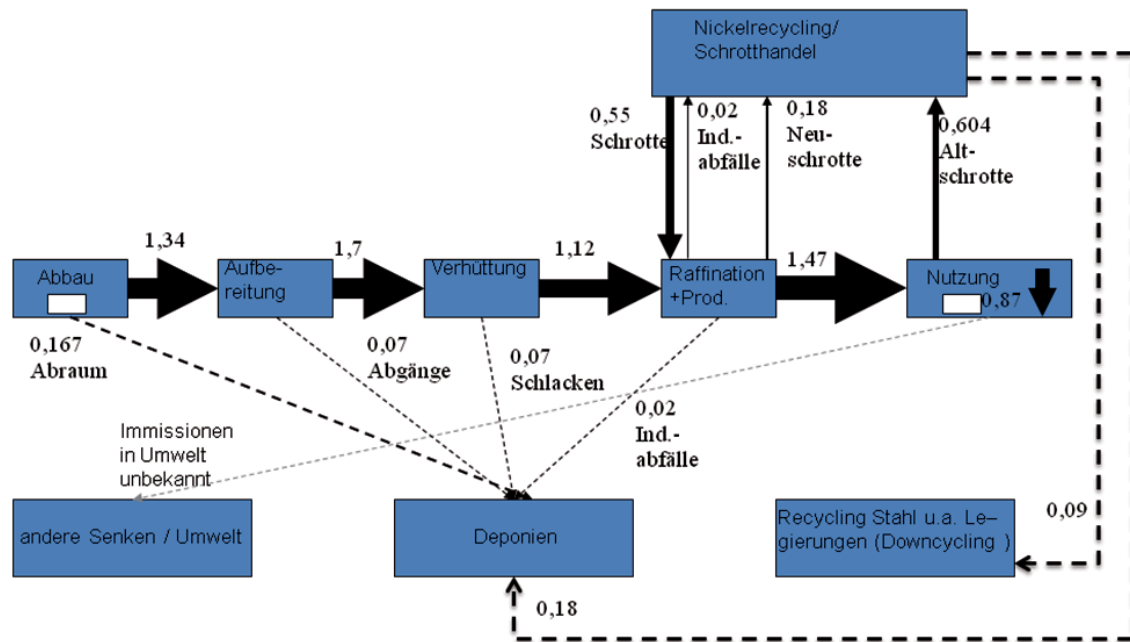
Hinsichtlich des Energieverbrauchs bei der Herstellung von Nickel liegen die hauptsächlichen Einsparungspotentiale bei der metallurgischen Gewinnung und Herstellung; der Energieverbrauch im Bergbau und der Aufbereitung macht lediglich 7 % des gesamten Energiebedarfs aus (Hilbrans / Hinrichs 1999).

Das Nickelstoffflusssystem der Welt ist für das Jahr 2000 in **Abb. V-1** abgebildet; wo keine Werte für das Jahr 2000 verfügbar waren, wurde auf jüngere oder ältere Werte ausgewichen und das entsprechende Bezugsjahr in Klammern vermerkt. Entscheidende Verluste (> 10 %) treten jeweils bei der Gewinnung und nach der Nutzung auf. Jährlich gelangen durch diese und die anderen Prozesse insgesamt ca. 500.000 t Nickel in die Deponien (das entspricht 30-40 % des als Primärressource gewonnenen Nickels). Eine Möglichkeit, die Verluste bei den sulfidischen Konzentraten zu verringern wäre eine Absenkung des Röstgrades. Dies würde geringere Nickelgehalte der Konzentrate und damit prinzipiell einen höheren Aufbereitungsaufwand bedeuten, auch energetisch. Dies könnte in einer spezifischen Untersuchung näher untersucht werden, vermutlich für verschiedene sulfidische Erztypen.

Des Weiteren werden zur Verminderung der Nickelverluste bei der Aufbereitung sulfidischer Erze angeführt: feineres Mahlen von verwachsenen Erzen, Einsatz anderer Flotationschemikalien und die Erzeugung von Sammelkonzentraten.

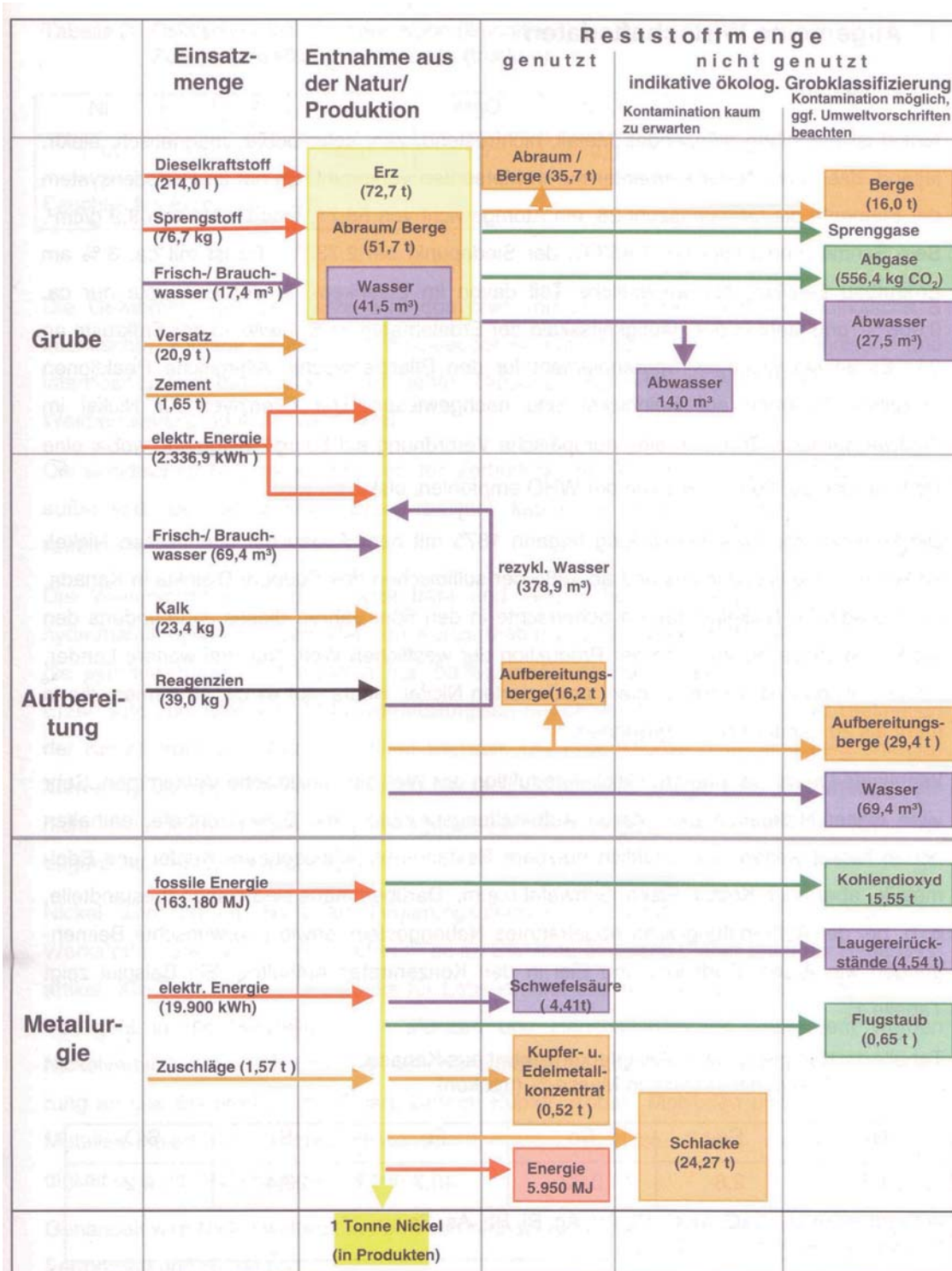
Eine deutliche Verminderung der Umweltbelastungen durch die Nickelproduktkette ist letztlich nur über einen effizienteren Einsatz in Vor- und Fertigprodukten möglich, die die Nachfrage nach diesem Metall verringern.

Abb. V-1: Globales Stoffhaushaltssystem Nickel (Nickelmetall), Bezugsraum: Welt, Bezugsjahr 2000, Ausnahme Aufbereitung→Verhüttung: Bezugsjahr 2007; Angaben in Mio. Tonnen.



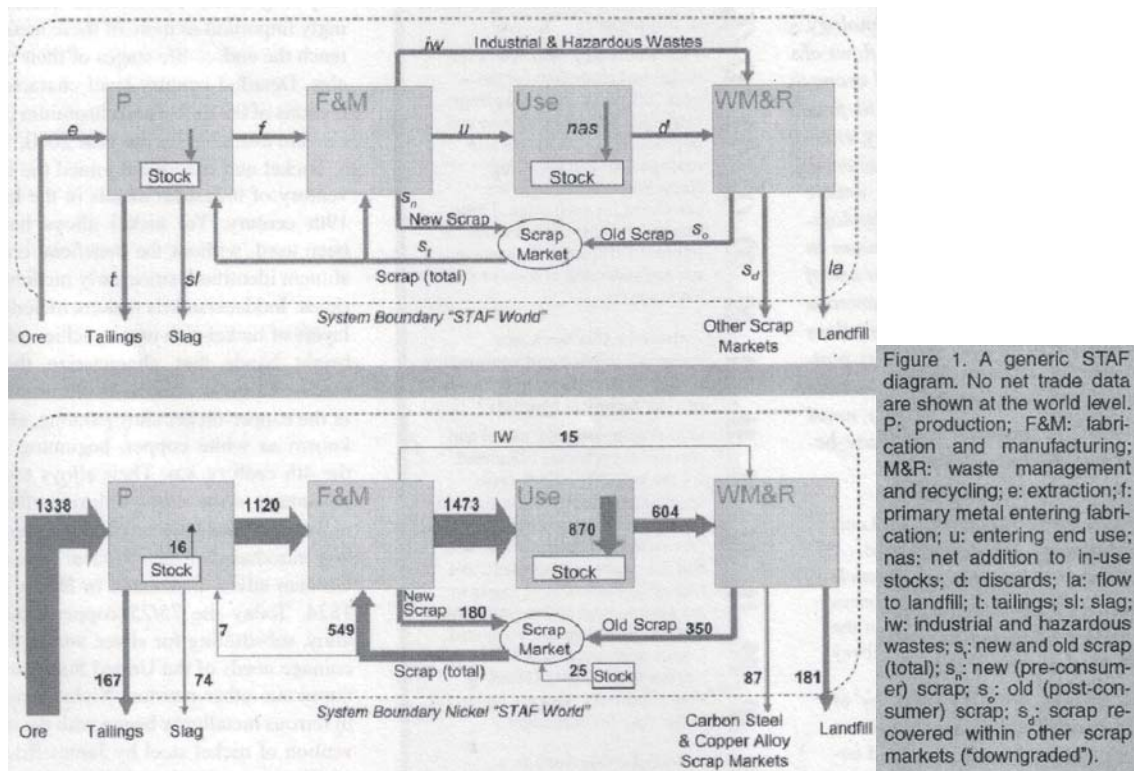
Quelle: eigene Darstellung auf Basis dieser Studie und von Reck und Gordon (2008)

Abb. V-2: Stoffmengenflüsse und Energieverbrauch – Bergbau, Aufbereitung und Metallurgie. Die Auswertung erfasst ca. 70 % der Weltnickelproduktion



Quelle: Hilbrans und Hinrichs (1999)

Abb. V-3: Globales Stoffhaushaltssystem Nickel nach Resultaten des *Stocks and Flows-Projektes*, Bezugsraum: Welt, Bezugsjahr 2000; Angaben in 1.000 t/a



Quelle: Reck und Gordon (2008)

V.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Eine Quantifizierung der Umweltbelastungen, insbesondere aus der Nickelproduktion, ist auf Basis der vorliegenden Literatur ausgesprochen schwierig, da eine Vielzahl von Prozesskombinationen möglich ist und bei deren Einsatz in den Förderländern zum Teil sehr unterschiedliche Umweltstandards Anwendung finden.

V.4. Referenzen

- BGR [Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe] (2010): Bundesrepublik Deutschland – Rohstoffsituation 2009. Rohstoffwirtschaftliche Länderstudien, Heft XXXIX; Hannover
- EC [European Commission] (2001): Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metal Industries. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Zusammenfassung in deutscher Übersetzung (December 2001)
- Hilbrans, H. / Hinrichs, W. (1999): Stoffmengenflüsse und Energiebedarf bei der Gewinnung ausgewählter mineralischer Rohstoffe: Teilstudie Nickel. Geologisches Jahrbuch, Sonderhefte Reihe H, Heft SH7. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologischen Dienste in der Bundesrepublik Deutschland (Hg.); Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
- Hirschberg, H. G. (1999): Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit; Berlin: Springer-Verlag
- IPCS/CEC (2010): International Chemical Safety Cards (ICSC): Nickel. GESTIS-Stoffdatenbank;
http://biade.itrust.de/icscde/lpext.dll/Infobase/n/icsc0062_ger.htm?f=templates&n=print-frame.htm&up=1&2.0 (20.04.2010)
- INSG [International Nickel Study Group] (2011): Statistics: Primary Nickel Usage (Revision date: 24.01.2011); <http://www.insg.org/stats.aspx> (10.02.2011)
- Kawamoto, H. (2008): Japan's Policies to be adapted on Rare Metal Resources. *Quarterly Review*, Vol. 27, 57-76
- Kerfoot, D. G. E. (1991): Nickel; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, 5th, completely revised edition; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 157-219
- Kuck, P. H. (2009): Mineral Commodity Summaries: Nickel (January 2009). U. S. Geological Survey
- Kuck, P. H. (2009): Minerals Yearbook 2007: Nickel [Advance Release] (October 2009). U. S. Geological Survey
- Lascelles, K. / Nicholls, D. (1991): Nickel Compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, 5th, completely revised edition; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 23-249

- Müller, D. / Graedel, T. E. (2003): Model Development for the Global Cycles of Iron and Its Alloying and Coating Elements. Workshop Report of NSF project MUSES, 06.-08.02.2003; unpublished
- Murawski, H. (1992): Geologisches Wörterbuch. 9., völlig überarbeitete und erweiterte Auflage; Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag
- Nickel Institute (2009): Nickel and its uses; <http://www.nickelinstitute.org/8/index1.shtml> (26.05.2009)
- Nriagu, J. O. / Pacyna, J. M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, Vol. 333, 134-139
- OSPAR (2008): Overview Assessment: Implementation of OSPAR Recommendation 98/1 concerning Best Available Techniques and Best Environmental Practice for the Primary Non-Ferrous Metal Industry (Zinc, Copper, Lead and Nickel Works). Hazardous Substance Series, 348/2008
- Pohl, W. L. (2005): Mineralische und Energie-Rohstoffe. Eine Einführung zur Entstehung und nachhaltigen Nutzung von Lagerstätten. W. und W. E. Petraschek's Lagerstättenlehre. 5. Auflage; Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 527 Seiten
- ProBas [Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente] (2010): Datenbankabfrage der Datenbank ProBas; <http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php> (Dezember 2010)
- Reck, B. K. / Gordon, R. B. (2008): Nickel and Chromium Cycles: Stocks and Flows Project Part IV. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, July 2008, 55-59
- Reck, B. K. / Müller, D. B. / Rostkowski, K. / Graedel T. E. (2008): Anthropogenic Nickel Cycle: Insights into Use, Trade, and Recycling. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, Nr. 9, 3394-3400
- Stadelhofer, W. / Kaiser, H.-P. / Wedig, M. J. (2009): Nickel Mining and Production – a Sophisticated Task. *Erzmetall*, Vol. 62, Nr. 2: 100-108
- Strassburg, F. W. (1991): Nickel Alloys; in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 17, 5th, completely revised edition; Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 221-234
- ThyssenKrupp Metallurgie (2008): Produktbezeichnung: Nickel. Sicherheitsdatenblatt gem. 91/155 EWG, Fassung Nr. 2 (Ausdruck vom 02.12.2008); Essen

UNEP [United Nations Environment Programme] (1991): Environmental Aspects of Selected Non-Ferrous Metals Ore Mining: A Technical Guide. Technical Report Series 5. Industry and Environment Programme Activity Centre, UNEP

Wäger, P. / Lang, D. / Bleischwitz, R. / Hagelüken, C. / Meissner, S. / Reller, A. / Wittmer, D. (2010): Seltene Metalle – Rohstoffe für Zukunftstechnologien. SATW Schrift Nr. 41. Schweizerische Akademie der Technischen Wissenschaften; Zürich; <http://www.satw.ch/publikationen/schriften/SelteneMetalle.pdf>

Wikipedia (2010): Edelstahl; <http://de.wikipedia.org/wiki/Edelstahl> (21.02.2010)

Wuppertal Institut (2003): Materialintensitäten von Materialien und Energieträgern im Überblick (MIT-Wertetabelle), Version 2 vom 28.10.2003;
http://www.wupperinst.org/info/entwd/index.html?beitrag_id=437&bid=169

VI. Palladium

Martin Erren und Dominic Wittmer,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

VI.1. Einleitung

VI.1.1. Relevanz

Palladium ist aufgrund seiner aufwendigen Gewinnung und Aufbereitung von hoher Relevanz. Palladium zählt zu den Platingruppenmetallen, die im Allgemeinen einen großen ökologischen Rucksack aufweisen. Bei der Gewinnung der Ausgangserze fallen große Mengen Abraum an und bei der Aufbereitung werden potentiell große Mengen Schwefeldioxid freigesetzt.

Ein Großteil des Palladiums wird – wie auch Platin – in der Produktion von Autokatalysatoren eingesetzt. Das Recycling der Wertstoffe in diesem Einsatzbereich ist problematisch, da viele Altfahrzeuge in Regionen exportiert werden, in denen das Recyclingniveau unklar ist und somit potentiell der Verlust großer Anteile des Palladiums zu erwarten ist. Gleiches gilt auch für in diesen Regionen zugelassene Neufahrzeuge. Dieses Problem tritt ähnlich im Anwendungsbereich Elektronik- und Elektrotechnikindustrie auf. Auch hier kommt es aufgrund des Exports von Schrotten von Elektro- und Elektronikaltgeräten (EAG) potentiell zu Verlusten großer Anteile des Palladiums. Für die Rückgewinnung ist es daher problematisch, dass palladiumhaltige Produkte nicht in die geeigneten Entsorgungswege gelangen und somit nicht recycelt werden (auch in entwickelten Ländern).

VI.1.2. Charakteristika

Allgemeines

Palladium ist ein silbrig-weißes, stark reflektierendes Metall. Es zählt zu den Edelmetallen, wobei es etwas reaktiver ist als Platin. Palladium ist das zweite Element in der

Nickelgruppe und wird zu den sogenannten Platingruppenmetallen gezählt. Es ist löslich in Salpetersäure, bei Luftzutritt ebenfalls in Salzsäure; an der Luft ist es allerdings sehr beständig (Renner et al. 2005).

Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Palladium wird mit 100.000 t/t Palladium angegeben (Bringezu / Saurat 2008)¹. Der kumulierte Rohstoffaufwand wird zu ca. 22.400 t/t Palladium (Russland) bzw. ca. 51.000 t/t Palladium (Südafrika) angegeben (ProBas 2010).

Technische Eigenschaften

Platingruppenmetalle zeichnen sich durch einen hohen Schmelzpunkt, eine geringe Elektronenaffinität, ein hohes Normalpotential, eine hohe Korrosionsbeständigkeit und eine hohe Dichte aus. Palladium hat herausragende katalytische Eigenschaften und einen ausgesprochen hohen spezifischen elektrischen Widerstand (Renner et al. 2005).

Toxizität

In metallischer Form ist Palladium nicht brennbar und – abgesehen von Platinstäuben – nicht toxisch. Hingegen ist für Palladiumdichlorid bei intravenöser Verabreichung in Tierversuchen eine letale Dosis von 11 mg/kg Körpergewicht bestimmt worden². Studien zur Zytotoxizität von Palladium-Chlorokomplexen bestimmen eine Effektive Dosis₅₀ (ED₅₀-Wert) von 0,6 mmol/l (Boch 2002). Dieser Wert liegt zwischen den Werten für Chlorokomplexe mit Platin und Rhodium. In der GESTIS-Stoffdatenbank wird die Letale Dosis(LD)₅₀ (oral Ratte) mit 2.700 mg/kg angegeben (IFA 2009). Eine Mutagenität des Palladiumkomplexes konnte jedoch nicht festgestellt werden (Boch 2002). Derzeit sind Palladium und seine Verbindungen von der „Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe“ (Senat der Deutschen Forschungsgemeinschaft) als Stoffe eingestuft, für die aufgrund fehlender Erfahrungen keine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) aufgestellt werden können (Angerer et al. 2009).

¹ Die Angaben dieser Publikation sind spezifisch für Palladium und unterscheiden sich somit von jenen Angaben, die sich allgemein auf Platingruppenmetalle beziehen. Der Berechnung des TMR sowie von Emissionen liegt hier eine monetäre Allokation zugrunde.

² Analog wurde die letale Dosis bei intraperitonealer Applikation (Gabe eines Stoffes in die Bauchhöhle) zu 62 mg/kg Körpergewicht bestimmt.

VI.1.3. Anwendungsbereiche

Der mit Abstand bedeutendste Einsatz des Palladiums liegt im Anwendungsbereich Autokatalysatoren, in dem ca. zwei Drittel der Gesamtnachfrage liegen (Tab. VI-1). Weitere bedeutende Anwendungsbereiche liegen in der Dentalmedizin (global wesentlich bedeutender als in Europa), in der Elektronik/Elektrotechnik und im Bereich Schmuck.

Tab. VI-1: Einsatz von Palladium im Jahr 2008, absolut und relativ, nach Regionen Welt und Europa

Anwendungsbereich	Welt		Europa	
	Absolut [t]	Relativer Anteil [%]	Absolut [t]	Relativer Anteil [%]
Autokatalysatoren:	142.3	63.64	34.7	70.39
Chemische Industrie: Industriekatalysatoren	13.3	5.95	3.3	6.69
Dentalmedizin	19.6	8.77	2.0	4.06
Elektronik und Elektrotechnik	40.1	17.93	5.0	10.14
Schmuck	14.6	6.53	13.4	27.18
Investitionen ³	24.3	10.87	1.6	3.25
Sonstige	2.9	1.30	0.6	1.22
Total	223.6		49.3	

Quelle: nach Johnson Matthey (2010)

Somit umfassen die drei Anwendungsbereiche Autokatalysatoren, Elektronik/Elektrotechnik und Schmuckindustrie zusammen ca. 90 % des weltweiten Einsatzes.

Palladium wird aufgrund seiner guten katalytischen Eigenschaften auch in Industriekatalysatoren eingesetzt. Weiterhin ist es im Finanzsektor gefragt: so wird Palladium als Geldanlage physisch in Form von Münzen und Barren deponiert, um es zu einem späteren Zeitpunkt gewinnbringend auf dem Weltmarkt zu veräußern.

Seit 1999 ist weltweit ein leicht rückläufiger Trend bei der Palladiumnachfrage zu verzeichnen, insbesondere im Bereich der Dentalmedizin und der Elektronikbranche.

³ Investment: Palladiummünzen und -barren

Autokatalysatoren

Platingruppenmetalle werden seit den 1970er Jahren zur Reinigung von Abgasen von Verbrennungsmotoren eingesetzt. Eine wichtige Anwendung sind Kraftfahrzeuge, traditionell Fahrzeuge mit Benzinmotor. Katalytische Eigenschaften weisen auch Platin und Rhodium auf, so dass diese Palladium substituieren oder in Kombination mit Palladium eingesetzt werden können. Für den Einsatz in Dieselfahrzeugen wurde lange Zeit ausschließlich Platin eingesetzt (Saurat / Bringezu 2008), da es stabil gegenüber Schwefel und einer Oxidation ist. Mit der Einführung schwefelarmer Dieseldieselkraftstoffen und der Verbesserung des Motormanagements der Fahrzeuge ist hier eine Änderung eingetreten (Saurat / Bringezu 2008): Umicore (2006) meldet seit 2006 den Einsatz von Palladium in Katalysatoren von Dieselfahrzeugen. Infolgedessen wurden ca. 25 % des Platins beim Einsatz in Dieseldieselkatalysatoren durch Palladium ersetzt (Umicore 2006). Da Platin auch derzeit teurer ist als Palladium ergänzt Palladium, sofern technisch möglich, die Zusammensetzung von Autokatalysatoren.

Aufgrund der Fortschritte in der Forschung und Entwicklung sind neben einer Verbesserung der Materialeffizienz auch zusätzliche materielle Substitutionsmöglichkeiten zu erwarten. Aktuell wird eine Substitution bzw. Ergänzung durch Gold entwickelt⁴. Die Materialwahl im Bereich Autokatalysatoren wird auch in Zukunft wesentlich durch die Preisentwicklung von Palladium und seinen potentiellen Substituten beeinflusst.

Elektronik und Elektrotechnik

Platingruppenmetalle werden in der Elektro- und Elektronikindustrie in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Aufgrund der technischen Eigenschaften von Palladium und der fortschreitenden Entwicklung sind hier viele Anwendungsmöglichkeiten entstanden. Wichtige Anwendungsbereiche sind folgende:

- Kontaktwerkstoffe (Schalter, Relais und Steckkontakte),
- Sensorik (Lambda-Sonde) und
- Elektronik (Lote, Keramikvielschicht-Chipkondensatoren (MLCC)).

⁴ Der Hersteller Nanostellar entwickelt zum Beispiel Autokatalysatoren mit Pt-Pd-Au-Gemisch (Nanostellar 2010).

Seit 1999 ist in der Elektronik und Elektrotechnik in leicht rückläufiger Trend für die Nutzung von Palladium zu verzeichnen. Ursache sind die zunehmende Miniaturisierung und die Substitution durch Nickel in MLCC (Angerer et al. 2009).

Industriekatalysatoren

Platingruppenmetalle im Allgemeinen werden bevorzugt für Katalysatoren in diversen industriellen Prozessen verwendet, wobei sich die Anwendungen der Industriekatalysatoren nach ihrem Einsatz und ihrer Funktion unterscheiden lassen. Palladium wird in folgenden Anwendungen mit Schwerpunkt auf den Pulverkatalysatoren⁵ und den Festwirbelbettkatalysatoren eingesetzt (Hagelüken et al. 2005a).

- Raffineriekatalysatoren,
- Salpetersäureproduktion,
- Chemiekatalysatoren
 - Einsatz zur homogenen Katalyse,
 - Pulverkatalysatoren,
 - Fest- und Wirbelbettkatalysatoren,
- Umweltkatalysatoren (ohne Autoabgaskatalysatoren).

Dentalmedizin

Beim Einsatz von Materialien in der Zahnheilkunde müssen bestimmte Voraussetzungen bzgl. der Biokompatibilität, der Korrosionsbeständigkeit und der mechanischen Belastbarkeit erfüllt sein. Palladium erfüllt diese Eigenschaften ausreichend. Im Gegensatz zu Titan wird Palladium jedoch nicht als reines Metall eingesetzt, sondern in Form von Edelmetalllegierungen (Hagelüken et al. 2005).

⁵ Edelmetallhaltige Pulverkatalysatoren werden z.B. zur Herstellung von Vitaminen, Duft- und Farbstoffen, Antibiotika usw. verwendet. Reaktionstypen, die hierbei auftreten, sind u.a. selektive Hydrierung und Oxidationsreaktionen.

Schmuckindustrie

Palladium wird in der Schmuckindustrie im Wesentlichen als Legierungsmetall eingesetzt. In Platin-Schmucklegierungen wird Palladium neben anderen Metallen wie z.B. Kupfer, Kobalt, Wolfram, Iridium und Ruthenium verarbeitet. Das Legieren verleiht dem Platin die technischen Eigenschaften, die zur Weiterverarbeitung als Schmuck notwendig sind. Daneben wird Palladium auch zur Herstellung von Weißgold eingesetzt. Zum Entfärben des Goldes können Nickel und Palladium verwendet werden. Da Nickel jedoch oftmals Hautirritationen hervorruft, wird heute auf Nickel zugunsten von Palladium weitestgehend verzichtet (Hagelüken et al. 2005).

VI.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

VI.2.1. Abbau

Erze der Platingruppenmetalle werden im Allgemeinen im Untertagebau gefördert. Vorkommen der Platingruppenmetalle lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Zum einen in Platinmetall-Lagerstätten, die gezielt wegen ihres relativ hohen Platinmetallgehaltes abgebaut werden. Dieser Lagerstättentyp ist beispielsweise in Südafrika zu finden. Zum anderen in anderen Metallagerstätten, z.B. Buntmetallagerstätten (Kupfer und Nickel), wie man sie in Sibirien und Kanada findet. Platingruppenmetalle fallen hier als Kuppelprodukte an. Im Jahr 2008 wurden insgesamt 230 t Palladium gewonnen.

Zur Erschließung von neuen Abbaugebieten sind Sprengungen erforderlich, die auch Auswirkungen auf die Umwelt haben. Nach der Förderung wird das Erz grob zerkleinert und vom Abbaugebiet zu den Aufbereitungsanlagen transportiert. Taubes Gestein wird später zum Auffüllen der entstandenen Tunnelanlagen verwendet oder unmittelbar neben dem Abbaugebiet deponiert.

Beim Abbau von Platingruppenmetallen entstehen erhebliche Umweltauswirkungen durch ungenutzte Extraktion. Der TMR von Primärpalladium liegt bei durchschnittlich ca. 100.000 t/t Palladium, ein Großteil davon durch die ungenutzte Extraktion bedingt (Saurat / Bringezu 2008). Entsprechend diesen Angaben wurden im Jahr 2008 infolge der Gewinnung von Palladium ca. 23 Mio. Tonnen Primärmaterial extrahiert.

Tab. VI-2: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Abbau von Palladium

Erztyp, spezifiziert durch Hauptminerale	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
	Flächeninanspruchnahme durch Abbau bewirkt tiefgreifenden Eingriff in die Landschaft	nicht bekannt	

VI.2.2. Aufbereitung

Das Erz wird in einem ersten Schritt vorsortiert, anschließend zerkleinert und mittels Flotation fraktioniert. Während dieser Schritte kommt es in der Regel zu Staubemissionen. Einerseits ist das Feinstaubaufkommen selbst eine Umweltbelastung. Inwiefern die Stäube zu Palladiumverlusten führen, konnte mit der vorliegenden Literatur nicht geklärt werden.

Ferner kommt es während der Flotation zum Verlust von Flotationshilfsstoffen. Einige dieser Hilfsstoffe sind flüchtige organische Verbindungen (VOC), die direkt verdunsten, andere haften während des Flotationsprozesses an den Partikeln. Hilfsstoffe, die während dieses Prozesses eingesetzt werden, lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

- Schäumer,
- Sammler,
- Regler und
- Drücker.

Als Schäumer werden Methyl, Isobutyl und Carbinol eingesetzt, als Sammler Xanthat⁶ und Aerofloat⁷. Die Mengen der eingesetzten Schäumer- und Sammler-Hilfsstoffe konnten anhand der vorliegenden Fachliteratur nicht ermittelt werden⁸.

Da Palladium in sulfidischen Erzen gebunden ist, entstehen bei der Aufbereitung erhebliche Mengen Schwefeldioxid. Je nach eingesetzter Technik, insbesondere jener zur Abgasreinigung, kann es zur Freisetzung des Schwefeldioxids und damit zu erheblichen Umweltbelastungen kommen. Je Tonne Palladium fallen bei der Aufbereitung von Erzen 1.545 kg Schwefeldioxid-Äquivalente (SO₂äq) an (Saurat / Bringezu 2008)¹, was bezogen auf die Weltproduktion Palladium im Jahr 2008 einer Menge von ca. 360.000 t (SO₂äq) entspricht. Die Freisetzung von Schwefeldioxid ist insbesondere bei der Aufbereitung in Russland von großer Bedeutung. Bezogen auf die im Jahr 2004 nach Europa importierte Menge Platingruppenmetalle (größtenteils Palladium für die Katalysatorenherstellung) wurden 156.000 t (SO₂äq) in die Umwelt emittiert. Diese Emissionen führen in einem Umkreis von mehreren hundert Kilometern um die Aufbereitungsstätten zu Umweltbelastungen durch sauren Regen und können zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen führen (Saurat / Bringezu 2008). Der russische Konzern Norilsk Nickel führt aktuell technische Veränderungen durch, die bis einschließlich 2012 Schwefelemissionen in erheblichem Ausmaß unterbinden sollen (Norilsk Nickel 2009).

⁶ Xanthanes sind eine Gruppe von organischen Salzen, die durch die Behandlung von Carbondisulfid mit Alkohol unter Anwesenheit von alkalischem Kaliummethylxanthogenat entstehen (KC₃H₅S₂O, CAS No: 140-89-6).

⁷ Aerofloat ist ein Salz der Carbonyldithiophosphoric-Säure.

⁸ Im Kupferbergbau werden 25-300 g Sammler und 25-250 g Schäumer je Tonne verarbeitetes Erz veranschlagt (Classen et al. 2009).

Tab. VI-3: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Aufbereitung von Palladium

Rohstoff	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Palladiumerz (im Allg. Platingruppenmetallerz, auch Nickel- und Kupfererze)	SO ₂ -Äq.: ca. 1.500 t/t Pd	nicht bekannt	SO ₂ -Emissionen sind in Russland durch technische Verbesserungen verringert worden und weitere sind angekündigt (Norilsk Nickel 2009)

VI.2.3. Verarbeitung

Palladium wird unter anderem zur Herstellung diverser Legierungen verwendet. In der Fachliteratur konnten keine Angaben gefunden werden, dass die Herstellung von Legierungen zu Umweltbelastungen und/oder Verlusten an Palladium führen.

Tab. VI-4: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Verarbeitung von Palladium

Halbzeug	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
diverse Legierungen	nicht bekannt	nicht bekannt	

VI.2.4. Produktion palladiumhaltiger Produkte

Palladium wird in metallischer Form zu vielen Produkten verarbeitet. Eine Verwendung in Form von chemischen Verbindungen findet dagegen nicht statt. Ob bei der Produktion von palladiumhaltigen Produkten Verluste an Palladium auftreten, ist in der vorliegenden Fachliteratur nicht dokumentiert. Aufgrund des hohen Palladiumpreises und der fehlenden Angaben zu Palladiumverlusten während der Produktion ist davon auszugehen, dass die Palladiumverluste technisch minimiert sind und nicht in relevanter Menge auftreten.

Umweltbelastungen sind nicht dokumentiert.

VI.2.5. Nutzung⁹

Palladium wird in einer Vielzahl von Produkten eingesetzt. Je nach Einsatz des Palladiums kommt es während der Nutzung zu Umweltbelastungen und Materialverlusten. Relevant sind hier insbesondere die Anwendungsbereiche „Autokatalysatoren“ und „Elektro- und Elektronikindustrie“. In den folgenden Absätzen werden diese sowie weitere Anwendungsbereiche hinsichtlich ihrer Umweltbelastungen und Materialverlusten dargestellt.

Autokatalysatoren

Die Verwendung von Autokatalysatoren führt zu einem geringen Mehrverbrauch von Kraftstoff. Im Wesentlichen verhindern sie aber am Einsatzort Luftemissionen durch Verbrennungsmotoren. Grundsätzlich werden eingesparte Umweltbelastungen am Einsatzort zumindest teilweise durch Umweltbelastungen am Ort der Primärproduktion der Platingruppenmetalle „erkauft“, was zu einer Problemverlagerung zu Lasten der Produzentenregionen führt (Umweltbelastungen: siehe Kap. VI.2.2). Saurat und Bringezu (2008) ermittelten für Benzinfahrzeuge (Bezugsjahr: Produktion 2001) zur Amortisation (Aufwendungen und Einsparungen von Kohlendioxid (CO₂) und Schwefeldioxid (SO₂)) eine Mindestlaufleistung von 4.616 km. Bei Dieselfahrzeugen beträgt die entsprechende Mindestlaufleistung ca. 95.000 km. Eine Ermittlung der Netto-Einspareffekte erfordert demnach eine globale Betrachtung.

Während der Nutzungsphase von Fahrzeugkatalysatoren treten technisch bedingte Verluste von Platin-gruppenmetallen (PGM) auf, die jedoch relativ gering sind¹⁰. Diese Verluste hängen unter anderem von der Nutzungsdauer und den Fahrbedingungen ab. In der Fachliteratur werden die Verluste für Deutschland deutlich unter 5 % angegeben, was bedeutet, dass im Laufe einer durchschnittlichen Nutzungsphase in Deutschland weniger als 5 % des Palladiums aus den Katalysatoren freigesetzt wird und in die Umwelt gelangt (Hagelüken et al. 2005). Das Durchschnittsalter der in Deutschland zugelassenen Personenkraftwagen (Pkw) beträgt 8,1 Jahre (KBA 2010). Hieraus resultiert ein jährlicher relativer Verlust in Deutschland von $\leq 0,62$ % Palladium. Unter Umständen kann dieser Verlust jedoch wesentlich höher ausfallen. Untersuchungen im

⁹ Im Arbeitsschritt AS 2.2 des MaRes-Projekts wurde die Nutzungsphase der Platingruppenmetalle ausführlich untersucht. Dieses Unterkapitel fasst die für diese Untersuchung relevanten Informationen zusammen.

¹⁰ Da die Verluste zumindest teilweise auf physische Beanspruchung des Katalysators zurückzuführen sind, korreliert der spezifische Verlust (pro Kilometer) mit der durchschnittlichen Minderqualität der Straßen: Geringe streckenspezifische Verluste in Europa sind daher nicht auf jene Länder übertragbar, die mangelhafte Straßenverhältnisse aufweisen.

Senegal haben gezeigt, dass etwa die Hälfte der analysierten Autokatalysatoren leer bzw. fast leer waren, d. b. ohne Palladium (Hagelüken et al. 2005). Daraus folgt, dass es Einflüsse gibt, die den Materialverlust während der Nutzungsphase negativ beeinflussen können. Für eine konservative Abschätzung wird ein jährlicher Materialverlust von 0,62 % auch für die Welt angenommen. Hieraus ergibt sich für das Jahr 2008 ein Palladiumverlust von ca. 890 kg.

Es ist unsicher, welcher Anteil der exportierten Fahrzeuge nach der Nutzungsphase recycelt wird – und zu welchem Grad: es ist plausibel, dass ein großer Anteil der Fahrzeuge zumindest ein Stahlrecycling erfahren. Es wird hier davon ausgegangen, dass mit Ausnahme der von Deutschland übertragenen Verluste (890 kg Palladium) das in Autokatalysatoren befindliche Palladium auf irgendeine Weise verwertet wird und daher nicht als Verlust der Nutzungsphase angesehen wird.

Elektro- und Elektronikindustrie

Der Materialverlust von Palladium aus Elektroaltgeräten ist hoch. Dies liegt sowohl an der sehr geringen Sammelquote der Altgeräte, die Palladium und andere Edelmetalle enthalten, als auch an der Behandlung, die oftmals nicht auf die Rückgewinnung dieser Metalle ausgerichtet ist. Tab. VI-8 zeigt Sammelquoten für die EU-27 für verschiedene Produktkategorien; aufgrund des Palladiumsgehaltes sind hier insbesondere die Gerätegruppen 3A und 4A von Interesse. Eine Übersicht über den Palladiumgehalt verschiedener Gerätekategorien liefert Tab. VI-1. Gründe für die relativ niedrigen Sammelquoten sind v.a. die Entsorgung der Kleingeräte über den Hausmüll.

Weiterhin wird ein Teil der Altgeräte illegal als Gebrauchtgeräte in nicht EU-Länder exportiert und in den Empfängerstaaten oftmals unsachgemäß entsorgt.

Tab. VI-5: Sammelquote der WEEE-Kategorien EU-27 im Jahr 2005 (Originalbezeichnungen auf Englisch)

#	Treatment category	Current % collected of WEEE arising
IA	Large household Appliances	16,3%
IB	Cooling and freezing	27,3%
IC	Large household Appliances (small items)	40,0%
2,5A,8	Small household appliances, lighting equipment. – Luminaires and 'domestic' medical devices	26,6%
3A	IT and telecom excl. CRT	27,8%
3B	CRT monitors	35,3%
3C	LCD monitors	40,5%
4A	Consumer Electronic excl. CRT	40,1%
4B	CRT TV	29,9%
4C	Flat panel TV	40,5%
5B	Lighting equipment – lamps	27,9%
6	Electrical and electronic tools	20,8%
7	Toys, leisure and sports equipment	24,3%
8	Medical devices	49,7%
9	Monitoring and control instruments	65,2%
10	Automatic dispensers	59,4%

Quelle: Huisman et al. (2007)

Eine Regelung dieser Transporte ist Gegenstand der Elektro- und Elektronikaltgeräte (EAG) Abfall-Direktive. Trotz der Regelung des WEEE-Exportes¹¹ durch die Basler Konvention¹² (Verbot seit 2005) werden weiterhin große Mengen EAG exportiert. Erschwerend beim Vollzug sind der hohe Aufwand der Containersichtungen und die schwierige Abgrenzung zwischen Gebraucht- und Altgeräten.

In der EU-27 werden 25-40 % der Platinmetallfrachten in Elektro- und Elektronikprodukten eingesammelt und dem Recycling zugeführt (Huisman et al. 2007). Hier entstehen weitere Verluste die darauf zurück zu führen sind, dass die Behandlungsverfahren nicht auf Edel- und Sondermetalle abgestimmt sind. Entsprechend werden in der EU-27 ca. 60-75 % der in EAG enthaltenen Platingruppenmetalle nicht rezykliert und sind zumindest teilweise¹³ verlustig (Huisman et al. 2007, Saurat / Bringezu 2008).

¹¹ Directive 2002/96/EC on waste electrical and electronic equipment

¹² Basler Übereinkommen über die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung gefährlicher Abfälle und ihrer Entsorgung

¹³ Zwar wird auch in den Regionen außerhalb Europas, in die EAG exportiert werden, ein Recycling durchgeführt, doch beschränkt sich dies häufig auf die relativ leicht gewinnbaren Metalle wie Kupfer

Diese Geräte gelangen sowohl in den Export als auch in den Hausmüll und werden somit nicht dem Recyclingkreislauf zur Verfügung gestellt.

Für das Jahr 2007 und für die Regionen Deutschland und den Vereinigten Staaten sind Gesamtverluste von 73 % Palladium für Deutschland und 75 % Palladium für die Vereinigten Staaten dokumentiert (Chancerel 2009). Diese hohen Verlustraten treten auf, obwohl zumindest die Sammelquote in Deutschland mit 77 % (Vereinigte Staaten: 30 %) recht hoch ist. Für Deutschland lässt sich folgern, dass die Recyclingstrukturen begründen, dass eine Rückgewinnung nur sehr begrenzt erfolgt. Dies entspricht für Deutschland im Jahr 2007 einem Palladiumverlust von ca. 0,5 t, für die Vereinigten Staaten von ca. 1,5 t.

Durch Übertragen der hier veranschlagten Verlustrate von ca. 75 % (Deutschland: 73 % und Vereinigte Staaten 75 %) erhält man eine grobe Abschätzung für den globalen Palladium-Haushalt. Man erhält für das Jahr 2007 einen Verlust von ca. 30 t Palladium, die innerhalb der Nutzungs- oder Recyclingsphase anfallen. Hiervon können ca. 9-23 t nach der Nutzungsphase und 7-21 t während des Recyclings entstehen. Dies hängt maßgeblich davon ab, inwiefern die EAG tatsächlich den Recyclingstrukturen zugeführt werden.

Entscheidend hierbei ist die Zuordnung der Verluste: Nach Chancerel (2009) werden in Deutschland – bezogen auf EAG – ca. 77 % der palladiumführenden Produkte gesammelt, somit gehen ca. 23 % des Palladiums während der Nutzungsphase verloren. Vergleichsweise dazu ist die Sammelquote in den Vereinigten Staaten gering: Sie liegt bei ca. 30 % und somit ergibt sich eine Verlustrate nach der Nutzungsphase von ca. 70 % des dort eingesetzten Palladiums. Die von Chancerel (2009) angegebenen Sammelquoten beziehen sich auf kleine EAG.

Wie im Detail die Sammelquoten weitere Länder einzuschätzen sind, ist ungewiss. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die in Deutschland erzielten Sammelquoten für viele Länder nicht zu erzielen sind und somit ein Großteil der Verluste in der Welt bereits in der Nutzungsphase auftreten. Es wird festgestellt, dass die Sammlung der EAG nicht zwangsläufig zu einem guten Ergebnis führen muss. Deutschland ist hierfür ein Beispiel und es zeigt, dass auch innerhalb der Recyclingstrukturen selbst weitere Potentiale genutzt werden müssen.

und Gold; eine Rückgewinnung von Platingruppenmetallen wird hier als vernachlässigbar eingeschätzt.

Tab. VI-7 gibt einen Überblick über die Leistung der Rezykliersysteme Deutschlands und der Vereinigten Staaten.

Tab. VI-6: Übersicht der Gold- und Palladiumverluste der EAG-Recyclingsysteme Deutschlands und der Vereinigten Staaten (USA) für das Jahr 2007. Positionsbezeichnungen teils Englisch (kursiv)

Land	Geräte- kategorie	Sammel- rate	Wieder- verwen- dungs- rate	Treatment rate		Recovery rate		Discarding rate	
				Formal	Informal	Au	Pd	Au	Pd
Deutsch- land	<i>Mobile telephone</i>	18%	5%	12%	1%	7%	7%	88%	88%
	<i>Desktop PC</i>	76%	7%	62%	7%	37%	36%	56%	57%
	<i>CRT Monitor</i>	99%	3%	76%	20%	47%	44%	51%	53%
	<i>Large high- grade eq.</i>	92%	4%	81%	7%	33%	32%	64%	65%
	<i>Small high- grade eq.</i>	54%	1%	49%	3%	20%	19%	79%	80%
	<i>Low grade eq.</i>	60%	3%	52%	5%	15%	15%	82%	83%
	<i>All groups</i>	77%	3%	64%	10%	24%	23%	72%	73%
USA	<i>Mobile telephone</i>	11%	4%	5%	1%	4%	4%	92%	92%
	<i>Desktop PC</i>	54%	15%	30%	7%	24%	23%	61%	62%
	<i>CRT Monitor</i>	40%	6%	14%	20%	11%	8%	83%	86%
	<i>Large high- grade eq.</i>	59%	17%	32%	8%	17%	16%	66%	67%
	<i>Small high- grade eq.</i>	22%	0%	17%	4%	9%	8%	91%	91%
	<i>Low grade eq.</i>	1%	0%	0%	0%	0%	0%	100 %	100 %
	<i>All groups</i>	30%	6%	13%	10%	15%	14%	75%	75%

Quelle: Chancerel (2009)

Industriekatalysatoren

In Deutschland werden jährlich ca. 8,4 t Platingruppenmetalle in der Produktion von Industriekatalysatoren eingesetzt; globale Mengenangaben sind nicht verfügbar. Ungefähr die Hälfte der in Deutschland eingesetzten Platingruppenmetalle ist Palladium, davon entfallen 3,1 t auf Pulverkatalysatoren und 720 kg auf Fest- bzw. Wirbelbettkatalysatoren. Ob während der Nutzungsphase Materialverluste auftreten, ist nicht bekannt; Umweltbelastungen sind keine bekannt.

Schmuck

Die Nachfrage nach Schmuck hat sich in den vergangenen Jahren ausgesprochen dynamisch entwickelt (Tab. VI-7). Global ist ein starker Rückgang der Nachfrage zu verzeichnen, in Europa hingegen ein starker Anstieg, vor allem in den Jahren 2007 und 2008. Ursache für die Nachfrageschwankungen sind neben Preisschwankungen in erster Linie Modetrends, denen die Schmucknachfrage folgt.

Tab. VI-7 Entwicklung der weltweiten Palladiumnachfrage im Anwendungsbereich Schmuck im Zeitraum 1999-2008 aufgeteilt nach Weltregionen. Angaben in Tonnen,

Jahr	Europa	Japan	Nordamerika	China	Rest der Welt	Welt
1999	1,56	3,27	0,31	1,20	0,90	7,31
2000	1,40	4,67	0,31	0,60	1,00	7,93
2001	1,09	4,35	0,31	0,80	0,90	7,46
2002	1,09	5,13	0,31	0,90	1,00	8,40
2003	1,09	4,98	0,31	0,80	0,90	8,09
2004	1,09	4,82	0,31	21,80	0,90	28,93
2005	1,09	4,51	0,62	37,40	0,90	44,48
2006	1,20	4,00	1,20	23,70	0,80	30,90
2007	8,70	0,00	-0,60	0,00	0,00	8,10
2008	13,40	0,00	1,20	0,00	0,00	14,60

Quelle: Johnson Matthey (2010)

Wie die Nachfrage hängt auch die Lebensdauer der Produkte im Anwendungsbereich Schmuck teilweise von sozio-kulturellen Parametern ab. Die durchschnittliche „Lebensdauer“ von palladiumhaltigem Schmuck ist nicht bekannt, doch es ist davon auszugehen, dass die Lebensdauer durch Veräußerung (teils über Rückgabe an den Schmuckhandel) bzw. Vererbung sukzessive verlängert wird. Der Schmuckhandel erfüllt zwei Funktionen: Teils wird der „Altschmuck“ zur Weiterverwendung bei neuen Endnutzern bereitgestellt, teils wird er dem Recyclingkreislauf zugeführt.

Es ist festzuhalten, dass Datenlücken zu den Mengen an palladiumhaltigem Schmuck und ihrem Verbleib bestehen. Es ist davon auszugehen, dass ein Großteil des Schmuckes in langjährigem Besitz verbleibt bzw. dem Recycling zugeführt wird. Materialverluste werden an dieser Stelle als vernachlässigbar eingeschätzt. Umweltbelastungen treten während der Nutzung nicht auf.

Dentalmedizin

Weltweit wurden im Jahr 2008 ca. 20 t Palladium in der Dentalmedizin verwendet. In Europa sind es ca. 2 t, wobei nach Einschätzung von Experten ca. 70 % dieser Menge (ca. 1,5 t Palladium) auf Deutschland entfallen (Hagelüken et al. 2005). Im Anwendungsbereich Dentalmedizin wird Palladium in Form von Implantaten und Prothesen eingesetzt. Im Zusammenhang mit der Nutzung kommt es zu signifikanten Verlusten:

Von vielen Patienten wird der Materialwert ihres Zahnersatzes für verhältnismäßig gering eingeschätzt. Es ist unklar, inwieweit die Patienten ihre freigewordenen Implantate aufheben oder diese mangels Wertschätzung über den Hausmüll entsorgen. Erhebungen zu diesem Sachverhalt sind keine verfügbar, doch Experten schätzen diese Verluste auf durchschnittlich 50 % (Hagelüken et al. 2005). Im Sterbefall verbleiben die implantierten Dentallegierungen (und damit das darin enthaltene Palladium) teilweise in den Kiefern der Verstorbenen, d. b. sie werden nicht zurückgewonnen¹⁴

Sicher wird den Patienten in vielen Zahnarztpraxen die Möglichkeit geboten, obsolete Füllungen und Prothesen an Ort und Stelle dem Recyclingkreislauf zuzuführen. Hierfür gibt es Umschläge und Formulare, die an die entsprechenden Sammel- bzw. Recyclingstellen zu senden sind. Einzig der Punkt, dass viele Patienten den Wert aufgrund der oftmals geringen Mengen nicht richtig einschätzen, ist hierbei nicht gelöst. Eine verbesserte Kommunikation zwischen den Zahnärzten und seinen Patienten würde hier eine Verbesserung bewirken.

Bezogen auf die in den Jahren 1999-2008 durchschnittlich eingesetzte Menge Palladium und der oben genannten Verlustrate ist weltweit von einem jährlichen Verlust von ca. 12 t Palladium auszugehen, für Europa von ca. 1,3 t Palladium und für Deutschland von ca. 0,91 t Palladium.

¹⁴ Es handelt sich um ein kulturelles Phänomen, das nicht technisch begründet ist.

Tab. VI-8: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Nutzung von Palladium

Anwendungsbereich	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Autokatalysator	Fahrzeuge	geringer Kraftstoffmehrverbrauch bei Fahrzeugen mit einem Autokatalysator	ca. 0,88 t	:
Elektro- und Elektronikindustrie	diverse	nicht bekannt	9-23 t	
Schmuck		nicht bekannt	nicht bekannt	
Dentalmedizin	Implantate und Prothesen	nicht bekannt	12 t	

VI.2.6. Recycling

Im Folgenden wird das Recycling von Palladium aus Endprodukten sowie aus Zwischenprodukten der Produktion diskutiert. Bei den Endprodukten wird das Recycling für die verschiedenen Anwendungsbereiche getrennt betrachtet. Im Jahr 2008 wurden 50 t Palladium rezykliert und für die Produktion palladiumhaltiger Produkte bereitgestellt (Johnson Matthey 2010). Hiervon stammen ca. 36 t aus Katalysatoren, ca. 11 t aus Elektro- und Elektronikprodukten und ca. 2,2 t aus Altschmuck.

Die Umweltbelastungen der Primär- und der Sekundär-Produktion von Platingruppenmetallen sind in Tab. VI-9 zusammengefasst. Man erkennt, dass das Recycling allgemein ein relevantes Potential zur Senkung der Umweltbelastungen mit sich bringt. Die Primärproduktion von Palladium erfolgt aus niedrig konzentrierten Erzen. Dagegen sind die Palladiumkonzentrationen in Altgeräten sehr viel höher und die Rückgewinnung erfolgt mit einem sehr viel geringeren Energieeinsatz (entsprechend einem geringeren Kohlendioxid-Äquivalent) (Saurat / Bringezu 2008).

Tab. VI-9: Umweltbelastungen der Primär- und Sekundärproduktion von Platingruppenmetallen im Vergleich

Impact indicators	No allocation	After allocation to			
		Pt	Pd	Rh	PGMs
Primary production in t/t PGMs					
CO _{2eq}	41,350.84	39,892.65	7,221.62	46,829.35	23,451.09
SO _{2eq}	7267.15	1942.92	1,545.12	2,308.42	1,792.31
TMR	593,090.23	683,564.91	99,891.12	802,707.88	388,602.19
Secondary production in t/t PGMs					
CO _{2eq}	4,407.40	2,875.36	787.71	3,322.04	1,851.46
SO _{2eq}	39.86	26.01	7.12	30.05	16.75
TMR	13,974.25	8,738.82	2,394.01	10,096.40	5,626.99
Ratio primary:secondary					
CO _{2eq}	9.38	13.87	9.17	14.10	12.67
SO _{2eq}	182.31	74.71	216.88	76.83	107.03
TMR	42.44	78.22	41.73	79.50	69.06

Note: Pt = platinum; Pd = palladium; Rh = rhodium; SO_{2eq} = sulfur dioxide equivalent; CO_{2eq} = carbon dioxide equivalent; TMR = total material requirement.

Quelle: Saurat und Bringezu (2008)

Grundsätzlich hängt die Wahl der geeigneten Recyclingprozesse von verschiedenen Faktoren ab. Wichtig hierbei sind:

- Edelmetallkonzentration,
- Edelmetallzusammensetzung,
- Matriceigenschaften und
- Verunreinigungen durch unedle Metalle und organische Komponenten.

Anders als bei der Primärmaterialproduktion ist bei Sekundärscheidereien eine große Bandbreite an Ausgangsmaterialien zu verarbeiten. Diese Schwierigkeiten führen dazu, dass die hoch komplexen Prozessketten nur von wenigen Sekundärscheidereien durchgeführt werden (Hagelüken et al. 2005). Die wesentlichen Verfahrensschritte dieser Prozesse sind:

- Präparation/Probeentnahme,
- Voranreicherung,
- Aufschluss und Platinmetall-Abtrennung und
- Raffination.

Während dieser Prozesskette kommt es in Abhängigkeit des Ausgangsprodukts zu unterschiedlichen prozessbedingten Materialverlusten, die in den folgenden Unterkapiteln erläutert werden.

Autokatalysatoren

Eine Untersuchung aus dem Jahr 2005 geht für Deutschland davon aus, dass nur ca. 41 % der eingesetzten Platingruppenmetalle nach der Nutzungsphase ins Recycling gelangen und wiedergewonnen werden (Hagelüken et al. 2005a, Hagelüken et al. 2005b). Der relativ große Verlust rührt daher, dass nur sehr wenige Katalysatoren einem Katalysatorrecycling zugeführt werden. Ein großer Anteil der Altfahrzeuge beispielsweise aus Deutschland oder anderen westeuropäischen Ländern wird nach seiner ersten Nutzungsphase in andere Regionen exportiert. Dort werden die gebrauchten Fahrzeuge dann weitergenutzt, z.B. in Osteuropa, Afrika und Asien. Zum Teil schließt sich der zweiten Nutzungsphase sogar eine dritte Nutzungsphase an.

Bei der Nutzung und am Lebensende der Fahrzeuge in osteuropäischen, afrikanischen, asiatischen und anderen Ländern kommt es in der Regel zu größeren Materialverlusten als dies in Westeuropa der Fall ist. Zu den Ursachen für diese erhöhten Materialverluste zählen folgende zwei Aspekte:

- In den Importregionen ist teilweise eine schlechte Straßeninfrastruktur vorzufinden. So führen schlechte Straßenverhältnisse, ungenügende Fachkenntnis der Mechaniker und längere Nutzungsdauer der Katalysatoren zu Verlusten während der Nutzung von deutlich über 5 %. Eine Untersuchung in Senegal im Jahr 2003 hat beispielsweise ergeben, dass 50 % der untersuchten Katalysatoren kein bzw. fast kein Platinmetall mehr aufweisen (nach Hagelüken et al. 2005a).

- Sofern die Katalysatoren in der Einsatzregion dem Recycling zugeführt werden, sind die Werkstätten und Recyclinganlagen¹⁵ technisch auf einem schlechteren Stand, so dass nur geringere Recyclingquoten möglich sind. Die hochspezialisierten Recyclingwerke in Europa weisen dagegen nur sehr geringe Materialverluste während der Rückgewinnung auf.

Obwohl diese Kausalzusammenhänge belegt sind, kann das Ausmaß der Verluste bzw. deren Bedeutung noch nicht abschließend beurteilt werden. Es bestehen weiterhin Kenntnislücken hinsichtlich:

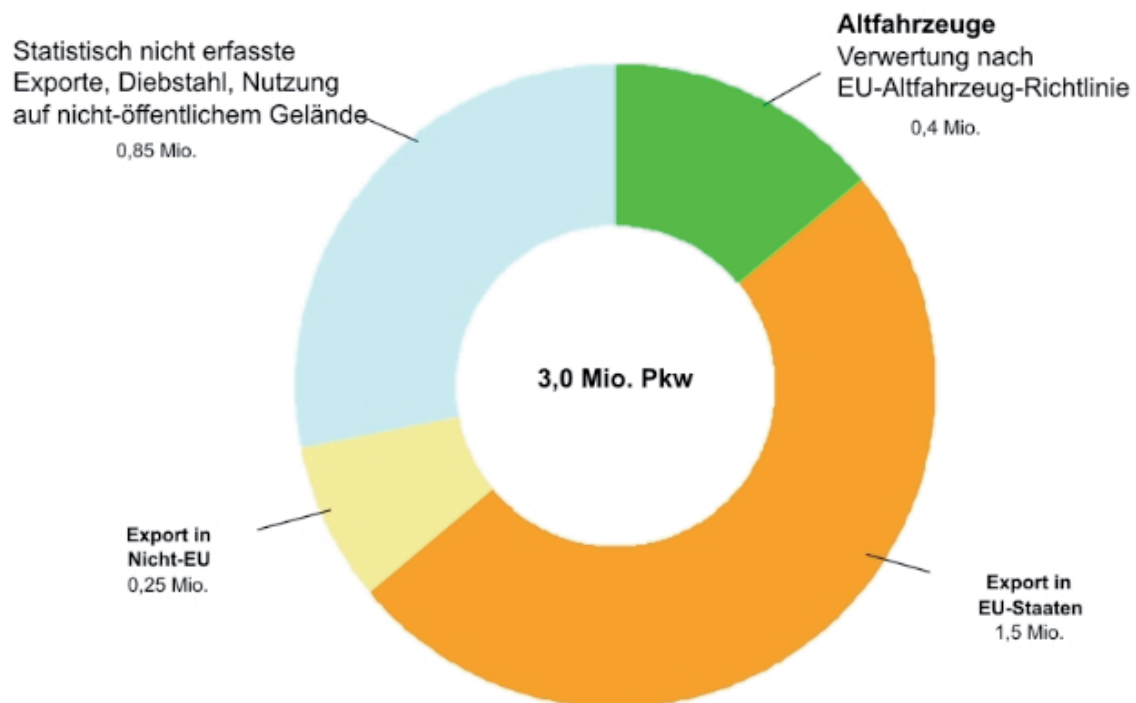
- dem Verbleib der Fahrzeuge: Wie viele Fahrzeuge werden in welchem Fahrzeugalter wohin exportiert? Dies schließt neben den Altfahrzeugen auch die Neufahrzeuge ein.
- der potentiellen Rezyklierpraktiken: Bestehen in den Ländern der finalen Nutzung Sammelsysteme und Anlagen für die Rückgewinnung? Welche Fahrzeuge werden damit erfasst, und welche Platinmetallmenge ist zu diesem Zeitpunkt dann noch in den Katalysatoren vorhanden?

Eine abschließende Einschätzung der beiden Punkte ist bislang noch nicht möglich. Frühere Studien hatten bereits diese Aspekte ausgehend von den aus Deutschland exportierten Gebrauchtfahrzeugen untersucht (Buchert et al. 2007) (vgl. Abb. VI-2). Zurzeit wird die Exportpraxis von Altfahrzeugen hinsichtlich der Exporte aus Deutschland in osteuropäische Länder im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA) genauer untersucht (vgl. Zusammenfassung MaRess AS 2.2).

Das UBA hat den Verbleib der gelöschten Pkw für das Jahr 2008 untersucht und bilanziert (Abb. VI-1).

¹⁵ Recyclinganlagen umfassen: Autoverwerter, Einsammler, Entmantler und Refiner

Abb. VI-1: Verbleib der in Deutschland gelöschten Pkw im Jahr 2008¹⁶



Quelle: UBA (2010)

Insgesamt gelangen ca. 13 % der in Deutschland gelöschten Altfahrzeuge über den regulären Entsorgungsweg zu den Verwertern (UBA 2010). Innerhalb der Verwertungskette ist mit einer Recyclingausbaute von ca. 70 % zu rechnen (Hagelüken et al. 2005a). Im Ergebnis werden nur ca. 29 % der Gesamtmenge der Platingruppenmetalle recycelt. Diese Werte sind Annahmen nach Hagelüken et al. (2005a) für Deutschland, die mangels Daten auf globaler Ebene auf die Welt übertragen werden. Nicht demonitierte und im Fahrzeug belassene Katalysatoren führen zu dissipativen Verlusten. Diese Menge an Platingruppenmetallen wird im Rahmen der gängigen Praxis des Stahlrecyclings dem Kreislauf dauerhaft entzogen.

In den letzten zehn Jahren (1999-2008) sind im Schnitt jährlich und weltweit ca. 154 t Palladium für die Produktion von Autokatalysatoren verwendet worden. Somit ergibt sich anhand der in diesem Absatz genannten Recyclingquote ein durchschnittlicher Palladiumverlust von ca. 110 t/a. Jedoch sind die Recyclingstrukturen in Deutschland nicht mit denen anderer Länder zu vergleichen. Da keine ausreichenden Informationen

¹⁶ Annahme: Export in EU-Mitgliedsländer wie in 2007

zu denen der anderen Länder vorliegen, wird davon ausgegangen, dass die deutsche Recyclingrate eine Obergrenze darstellt. Das Ergebnis dient daher als Abschätzung eines Mindestwertes des globalen Palladiumverlustes.

Obwohl unbekannt ist wie viele der exportierten Fahrzeuge an Ihrem Lebensende tatsächlich dem Recycling zugeführt werden, ist wahrscheinlich, dass zumindest ein Stahlrecycling stattfindet. Somit wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass das in Autokatalysatoren befindlichen Palladium irgendeiner Art von Recycling zugeführt wird und somit nicht als Verlust in oder nach der Nutzungsphase anzusehen ist.

Elektronik und Elektrotechnik

Nach Chancerel (2009) beträgt der Gesamtverlust von Palladium ca. 73 %. Es ist hier zu unterscheiden, wo die Verluste auftreten. Je nach Recyclingstruktur wird ein Großteil der EAG gar nicht erst eingesammelt und fällt als Verlust nach der Nutzungsphase an. Aber auch wenn die Geräte eingesammelt werden, ist die Recyclingquote sehr gering. Eine nicht getrennte Erfassung und eine ungeeignete Behandlung, insbesondere bei der Aufbereitung verursachen hohe Materialverluste (Chancerel 2009). Gemäß Kap. VI.2.5 treten Palladiumverluste in Höhe von ca. 7-21 t/a auf.

Industriekatalysatoren

Insgesamt werden in Deutschland ca. 4.235 kg/a Palladium im Anwendungsbereich Industriekatalysatoren eingesetzt (Hagelüken et al. 2005a). Bis einschließlich 2020 ist davon auszugehen, dass die Gesamtnachfrage nach Palladium (Primär- und Sekundärpalladium) jährlich um ca. 3,8 % steigt. Das bedeutet einen Anstieg der jährlichen Nachfrage bis zum Jahr 2020 um ca. 161 kg Palladium, so dass die Nachfrage auf insgesamt ca. 4.400 kg/a steigt. Die durchschnittliche Recyclingquote des in den verschiedenen Industriekatalysatoren enthaltenen Palladiums wird für Deutschland mit 92 % angegeben (Hagelüken et al. 2005a).

Bezogen auf Deutschland gibt es im Anwendungsbereich Industriekatalysatoren wenig Verbesserungspotential für das Palladiumrecycling – mit Ausnahme der Anwendung in der homogenen Katalyse, bei der ein Defizit im Rücklauf der Katalysatoren festgestellt wurde. Ursache für dieses Defizit ist die geringe Palladiumkonzentration in diesen Katalysatoren, die eine Rückgabe und das Recycling bisher unrentabel machen (Hagelüken et al. 2005a). Technisch wäre es möglich, die Recyclingquote des Palladiums aus diesen Katalysatoren von derzeit 50 % auf 95 % zu erhöhen und damit ca. 34 kg/a Palladium zusätzlich zurückzugewinnen.

Auf globaler Ebene können auf Basis der vorliegenden Fachliteratur keine Angaben zum Einsatz von Palladium im Anwendungsbereich Industriekatalysatoren gemacht werden. Aufgrund der schwierigen Datenlage und der eingeschränkten Relevanz für die Gesamtbewirtschaftung wurde von einer vertiefenden Recherche abgesehen. Eine grobe Abschätzung kann aber für die Welt auf Basis der bekannten Zahlen für Deutschland gemacht werden. Unterstützt durch die Tatsache, dass es bei den Industriekatalysatoren globale Recyclinginfrastrukturen gibt (Hagelüken 2005a) lässt sich eine Gesamtverlustmenge von ca. 13 t/a für die Welt ermitteln.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass in Deutschland ca. 340 kg/a Palladium in diesem Anwendungsbereich verloren gehen und nur geringfügige Verbesserungen möglich sind, da der Recyclinggrad bereits sehr hoch ist.

Schmuck

Schmuckgegenstände werden auf verschiedenen Ebenen recycelt. Zu unterscheiden sind hierbei die Akteure „Industrielle Fertigung“, „Handwerksbetrieb“ und „Endverbraucher“. Sowohl bei der industriellen Fertigung als auch den Handwerksbetrieben werden Produktionsabfälle der Schmuckproduktion systematisch recycelt, wodurch sich die Verluste auf ca. 4 % des Gesamteinsatzes an Palladium beschränken (Hagelüken et al. 2005a). Schmuckgegenstände in den privaten Haushalten werden nach Bedarf, z.B. bei Nichtgefallen, ebenfalls dem Recyclingkreislauf zugeführt. Insbesondere in Hochpreiszeiten – wie wir sie aktuell vorfinden – werden alte Schmuckstücke gern der Verwertung zugeführt. Eine Entsorgung von Schmuck über den Hausmüll ist ebenfalls denkbar, doch wird davon ausgegangen, dass das eher eine Ausnahme darstellt. Ebenfalls ist davon auszugehen, dass eine Menge Schmuck in den privaten Haushalten lagert. Die Größenordnung des Lagers kann nicht angegeben werden.

Das Verbesserungspotential ist hier also relativ gering, da die Prozesse weitgehend industriell bzw. handwerklich optimiert sind.

Dentalmedizin

Die technischen Prozesse zur Rückgewinnung von Palladium sind im Anwendungsbereich Dentalmedizin weit entwickelt. Aufgrund des hohen Materialwertes ist auch hier davon auszugehen, dass kaum Verbesserungspotential besteht. Von kleinen Verlusten (ca. 1 %) während des Scheidungsprozesses im Schmelzwerk abgesehen, fallen hierbei keine Materialverluste an. Bezogen auf die im Zeitraum 1999-2008 durchschnittlich weltweit eingesetzte Menge Palladium und einer Rücklaufquote von ca. 50 % (vgl. Kap. VI.2.5) ist mit einem Verlust von ca. 240 kg/a Palladium zu rechnen. Diese Zahlen

dienen als Mindestabschätzung für den globalen Einsatz in der Dentalmedizin; die tatsächliche Situation in den verschiedenen Regionen der Welt ist unsicher.

Tab. VI-10: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste beim Recycling von Palladium

Rezyklierter Stoffstrom	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Autokatalysatoren	nicht bekannt	110 t	
Elektroaltgeräte	nicht bekannt	7-21 t	
Industriekatalysatoren	nicht bekannt	> 13 t ¹⁷	
Schmuck	nicht bekannt	nicht bekannt	> 4 % der recycelten Schmuckmenge
Zahnimplantate und Prothesen	nicht bekannt	240 kg ¹⁸	

VI.2.7. Palladium in die Deponien

Palladium gelangt sehr wahrscheinlich in größeren Mengen in die Deponien. Dort liegt es inert vor und verursacht keine Umweltbelastungen.

Tab. VI-11: Umweltbelastungen und jährlich Materialverluste von Palladium in Deponien.

Fraktion/Deponietyp	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Elektro- und Elektronikindustrie	nicht durch Palladium	9-21 t	
Dentalmedizin		12 t	

VI.2.8. Palladium in die Umwelt und andere Senken

Neben den Verlusten an Palladium in den zuvor beschriebenen Prozessen konnten nur geringe und nicht zu quantifizierbare Verluste in die Umwelt und anderen Senken in der Literatur gefunden werden. So können Verluste in Form von Stäuben, Schlacken

¹⁷ Abschätzung der Obergrenze unter der Annahme, dass der Einsatz in der chemischen Industrie überwiegend Industriekatalysatoren umfasst, dass kein Lagerzuwachs stattfindet. Dazu wird eine Hochrechnung von Deutschland auf die Welt nach Hagelüken et al. (2005a) durchgeführt.

¹⁸ Hochrechnung auf die Welt nach Hagelüken et al. (2005a)

oder Abwässern auftreten (Lucas et al. 2008). Einzig für den Palladiumverlust in Autokatalysatoren während der Nutzung lassen sich grobe Abschätzungen finden. Details hierzu sind in Kap. VI.2.5 beschrieben.

Tab. VI-12: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste von Palladium in die Umwelt und andere Senken

Fraktion/Deponietyp	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Autokatalysatoren		0,88 t	

VI.3. Fazit

VI.3.1. Verbesserungspotential

Die relevanten Umweltbelastungen im Stoffhaushalt von Palladium treten bei der Gewinnung und der Aufbereitung auf. Beim Erzabbau dominiert die tiefgreifende Flächeninanspruchnahme, verbunden mit einer Zerstörung der Landschaft; dies spiegelt sich im TMR wider, der mit ca. 100.000 t/t Palladium anzugeben ist (Saurat / Bringezu 2008). Es ist wünschenswert, künftig vorrangig Minen zu erschließen, die mit einem möglichst geringen ökologischen Rucksack der Abgrabung verbunden sind. Daneben ist die weltweite Verbreitung der besten verfügbaren Technik (BAT) voranzutreiben, um Emissionen zu reduzieren.

Materialverluste

Die größten Materialverluste treten während der Nutzungsphase und dem Recycling auf. In Abhängigkeit von den Strukturen vor Ort erreicht ein Großteil des potentiell zu verwertenden Palladiums erst gar nicht die Sammelstellen. Dies gilt für Fahrzeuge, die im Ausland weiter verwendet werden und für die der Verbleib des Palladiums unklar ist. Ebenso werden viele Kleinstmengen Palladium in EAG nicht dem Recyclingkreislauf zugeführt.

Auch das Palladium in den Gütern, die die Sammelstellen erreichen, wird nicht optimal rückgewonnen, so dass insgesamt hohe Verluste auftreten.

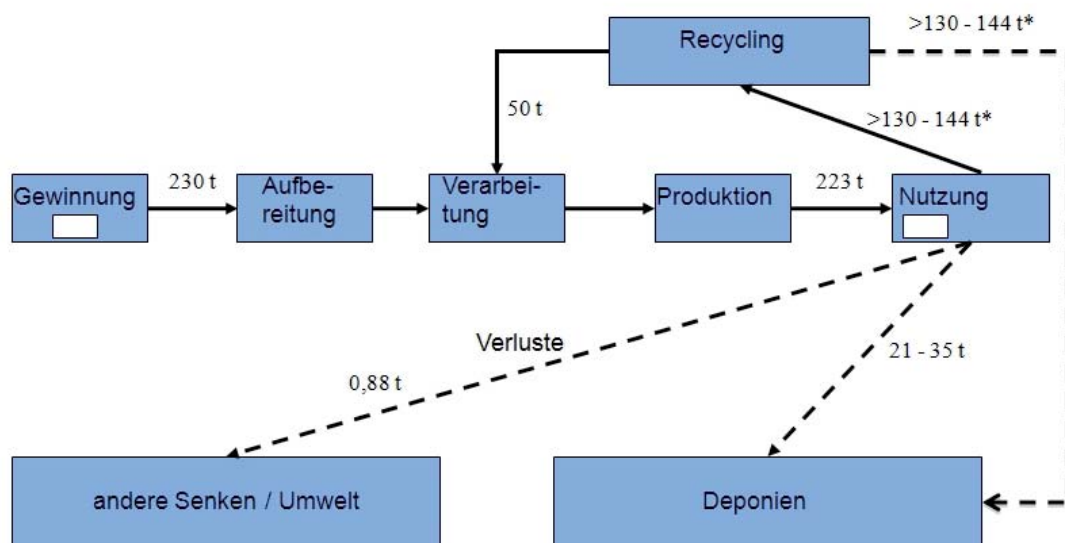
Bezogen auf den Anwendungsbereich Autokatalysatoren treten auch hierzulande Materialverluste auf, die auf Ineffizienzen im System hinweisen. Ursachen potentieller Materialverluste sind beispielsweise (nach Lucas et al. 2008):

- fehlerhafter bzw. unvollständiger Ausbau der relevanten palladiumhaltigen Bauteile,
- im Rahmen der Abfallbehandlung fehlerhafte Zuteilung ausgebaute Pkw-Katalysatoren zu Abfallfraktionen (z.B. Einstufung als Metallschrott),
- mangelhafter Schutz bei der Lagerung von Materialien, beispielsweise in Containern mit mangelhaftem Schutz vor Regen und anderen Umwelteinflüssen,
- unvollständige Erfassung von *Washcoats*¹⁹,
- Verluste über Stäube, Schlacken oder Abwässer.

¹⁹ *Washcoats* sind ein Bauteil des Katalysators zur Erhöhung der Effizienz von Konvertern.

Dies gilt analog für den Bereich der Elektronik. Im Vergleich zu den Autokatalysatoren besteht allerdings in Deutschland noch ein erhebliches Verbesserungspotential. Ein Teil der Elektroaltkleingeräte wie z.B. Mobiltelefone, Toaster und Rasierapparate werden nicht wie eigentlich angedacht an den Sammelstellen abgegeben, sondern über den Hausmüll entsorgt.

Abb. VI-2: Stoffhaushaltssystem Palladium mit jährlichen Flüssen; Bezugsraum: Welt



*Altkatalysatoren werden nach der Nutzungsphase zum einen direkt deponiert, zum anderen erst durch die Altkatalysatoren (Recycling), doch nur zu einem geringen Teil rezykliert. Da eine Trennung der beiden erstgenannten Flüsse nicht möglich ist, wird der Fluss des Pd in den Altkatalysatoren im Palladiumsystem komplett dargestellt als Fluss ins Recycling und von dort in die Deponie.

VI.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Insbesondere in den Bereichen der Elektro- und Elektronikprodukte ist es schwierig herauszuarbeiten, inwiefern einige Produkte z.B. über den Hausmüll entsorgt und somit den jeweiligen regionalen Mülldeponien zugeführt werden (oder über diverse Exportmöglichkeiten in anderen Ländern weiterverwendet werden, eventuell später recycelt oder anderweitig entsorgt werden). Gleiches gilt in ähnlicher Weise auch für die Autokatalysatoren. Hier ist unklar, welche Mengen an Fahrzeugen exportiert werden. Diese Unklarheit führt zu weiteren Unsicherheiten. So ist nicht gewiss in welcher Form in Importregionen Fahrzeuge einer effizienten Verwertung zugeführt werden.

VI.4. Referenzen

- Angerer, G. / Marscheider-Weidemann, F. / Lüllmann, A. / Erdmann, L. / Scharp, M. / Handke, V. / Marwede, M. (2009): Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Schlussbericht vom 02.02.2009, Studie des Fraunhofer Instituts für System- und Innovationsforschung (ISI) und des Instituts für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT)
- Boch (2002): Entwicklung und Optimierung von modernen Probenvorbereitungsmethoden zur Ultraspurenbestimmung umweltrelevanter Elemente mittels Graphitofenatomabsorptionsspektrometrie. Dissertation. Fakultät für Chemie, Technische Universität München, München
- Bringezu, S. (2000): Ressourcennutzung in Wirtschaftsräumen: Stoffstromanalysen für eine nachhaltige Entwicklung; Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag
- Buchert, M. / Hermann A. / Jenseit, W. / Stahl, H. / Osyguß, B. / Hagelüken, C. (2007): Optimization of precious metals recycling: Analysis of exports of used vehicles and used electrical and electronic devices at Hamburg port. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
- Classen, M. / Althaus, H.-J. / Blaser, S. / Tuchschnid, M. / Jungbluth, N. / Doka, G. / Faist Emmenegger, M. / Scharnhorst, W. (2009): Life Cycle Inventories of Metals. Final report ecoinvent data v2.1, Nr. 10. Empa Dübendorf, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, Switzerland; online version: www.ecoinvent.ch
- Destatis (2008a): Umwelt – Abfallentsorgung 2006. Fachserie 19, Reihe 1; Wiesbaden
- Destatis (2008b): Außenhandelsstatistik – Warenverzeichnis 8-Steller: Länderverzeichnis (vorläufige Zahlen für 2006)
- Hagelüken, C. / Buchert, M. / Stahl, H. (2005a): Stoffströme der Platingruppenmetalle – Systemanalyse und Maßnahmen für eine nachhaltige Optimierung der Stoffströme der Platingruppenmetalle. GDMB-Fachausschuss Sondermetalle
- Hagelüken, C. / Buchert, M. / Stahl, H. (2005b): Materials flow of platinum group metals – System analysis and measures for sustainable optimization of the materials flow of platinum group metals.
- Huisman, J. / Magalini, F. / Kuehr, R. / Maurer, C. / Delgado, C. / Artim, E. / Stevels, A. L. N. (2008): Review of directive 2002/96 on waste electrical and electronic equipment (WEEE). United Nations University; Bonn

IFA [Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung] (2009):
GESTIS-Stoffdatenbank: Palladium; www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank (16.01.2010)

Johnson Matthey (2009): Marktdaten Palladium 1999-2008;
<http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data-tables> (20.01.2010)

KBA [Kraftfahrt-Bundesamt] (2007a): Fahrzeugklassen und Aufbauarten – Löschungen
in den Jahren 1950 bis 2006 nach Fahrzeugklassen

KBA [Kraftfahrt-Bundesamt] (2007b): Jahresbericht 2007

Lucas, R. / Wilts, H. / Sokolova, I. (2008): MaRes AS 2.2: Weltweite Wiedergewinnung von PGM – Zwischenbericht zur Phase I: Identifizierung der potentiell problematischen Exportströme und signifikanten PGM-Verluste

Nanostellar (2010): Technology Overview; <http://www.nanostellar.com/technology.htm>
(20.10.2010)

Norilsk Nickel (2009): Pressenachricht (24.09.2009);
<http://www.nornik.ru/en/press/news/2420> (20.01.2010)

ProBas [Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente] (2010):
Datenbankabfrage der Datenbank ProBas;
<http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php> (Dezember 2010)

Renner, H. / Schlamp, G. / Kleinwächter, I. / Drost, E. / Lüscho, H.M. / Tews, P. / Panster, P. / Diehl, M. / Lang, J. / Kreuzer, T. / Knödler, A. / Starz, K. A. / Derrmann, K. / Drieselmann, R. / Peter, C. / Schiele, R. (2005): Platinum Group Metals and Compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2007), 6th edition

Saurat, M. / Bringezu, S. (2008): Platinum Group Metal Flows of Europe, Part I: Global Supply, Use in Industry, and Shifting of Environmental Impacts. *Journal of Industrial Ecology*, Vol. 12, Nr. 5/6, 754-766

Saurat, M. / Bringezu, S. (2009): Platinum Group Metal Flows of Europe, Part II: Exploring the Technological and Institutional Potential for Reducing Environmental Impacts. *Journal of Industrial Ecology*, Vol. 13, Nr. 3, 406-421

UBA [Umweltbundesamt] (2010): Daten zur Umwelt: Altfahrzeugaufkommen und -verwertung;
<http://www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/theme.do?nodeId=2304>

Umicore (2006): Abgasreinigung von Diesel-Pkw mit Palladium ermöglicht. Pressemitteilung; Hanau

VII. Silber

Martin Erren, Dominic Wittmer und Michael Ritthoff,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

VII.1. Einleitung

VII.1.1. Relevanz

Silber ist – als auch gediegen vorkommendes Edelmetall – eines der am längsten durch den Menschen genutzten Metalle. Die ältesten Funde von Silber stammen aus Ägypten und wurden auf 4157 v. Chr. datiert (Renner et al. 2009). Im Laufe der Geschichte haben sich die Bedeutung von Silber und seine Herstellungstechnologie deutlich gewandelt. Wurde Silber zunächst vor allem als Schmuck- und Münzmetall genutzt, wird es heute hauptsächlich in technischen Anwendungen eingesetzt (Renner et al. 2009, GFMS 2009).

Silber ist aufgrund seiner vielfältigen Einsatzmöglichkeiten in unterschiedlichen Anwendungsbereichen von hoher Relevanz sowohl für etablierte Technologien als auch für Zukunftstechnologien.

Silber wird nicht nur in metallischer Form eingesetzt; auch Silberhalogenide und Silbernitrate haben große technische Bedeutung und sind im Gesamtsystem „Silber“ zu berücksichtigen.

VII.1.2. Charakteristika

Silber ist ein weiches, silberglänzendes Edelmetall mit einer Dichte von 10,49 g/m³; sein Schmelzpunkt liegt bei 961,9 °C und sein Siedepunkt bei 2.210 °C. Silber kann die Oxidationszustände +1, +2 und +3 annehmen. In seinen Verbindungen hat es aber fast ausschließlich die Stufe +1. An Luft und im Wasser ist Silber beständig. Von nicht oxidierenden Säuren (z.B. Salzsäure) wird es nicht angegriffen. Von oxidierenden Säuren (z.B. Salpetersäure) wird es zersetzt. Gegenüber Alkalilaugen ist es resistent.

Aufgrund seines kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters lässt sich Silber zu sehr dünnen Folien auswalzen oder zu Drähten ausziehen. Nach Gold ist es das dehnbarste Metall. Silber hat die beste elektrische und thermische Leitfähigkeit aller Metalle; trotz

dieser Eigenschaften wird ihm Kupfer als Kabelmaterial aufgrund des Preisvorteils vorgezogen.

Die Erdkruste hat einen durchschnittlichen Silbergehalt von 0,05-0,1 ppm. Damit ist Silber etwa 100- bis 1.000-mal häufiger als Gold oder Platin. Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Silber gehört mit 7.500 t/t Silber zu den höchsten von allen Metallen (Wuppertal Institut 2003).

Die akute und die chronische Humantoxizität von Silber sind geringer als diejenigen anderer Schwermetalle. Die einzige Ursache akuter Silbervergiftungen sind Überdosierungen silberhaltiger Medikamente (Renner 2009). Trotz seiner geringen Toxizität gilt für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK) von Silberstaub nicht der allgemeine Staubgrenzwert nach den Technischen Regeln für Gefahrenstoffe (hier: TRGS 900), sondern ein deutlich strengerer Wert von 0,01 mg/m³ (AGS 2009). Hierbei handelt es sich jedoch im eigentlichen Sinne nicht um einen toxikologisch begründeten Wert, sondern um eine Konzentrationsobergrenze, die die Entstehung von Argyrie verhindern soll (Renner et al. 2009), einer irreversiblen, grauen Verfärbung von Haut und Schleimhäuten, die durch Einnahme von Silber hervorgerufen wird (Wadhera / Fung 2005).

Die Toxizität von Silber bzw. Silberverbindungen für Süß- und Seewasserfische variiert stark (Petering / McClain 1991).

Silber wird nicht nur elementar eingesetzt, sondern auch in seinen Verbindungen. Die wichtigsten Silberverbindungen sind Silbernitrat, Silberhalogenide und Silberoxid. Sie werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Silbernitrat

Silbernitrat bildet farblose rhombische Kristalle mit einer Dichte von 4,352 g/cm³ und einem Schmelzpunkt von 209 °C. Silbernitrat ist sehr leicht wasserlöslich und wirkt oxidierend auf organische Materialien, hierbei kann es zu Zündung, Verbrennungen und Explosionen kommen (Renner 2009).

Silbernitrat ist das Vorprodukt für die Herstellung anderer Silberverbindungen (insbesondere Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid) (Renner et al. 2009).

Silberhalogenide

Silberchlorid, Silberbromid und Silberiodid sind die drei wichtigsten Silberhalogenide. Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist, dass sie lichtempfindlich sind und daher vor allem in fotografischen Emulsionen von Filmen und Fotopapieren eingesetzt werden (Renner et al. 2009).

Silberoxid

Silberoxide (Silber(I)- und Silber(II)-oxid) werden in Batterien eingesetzt.

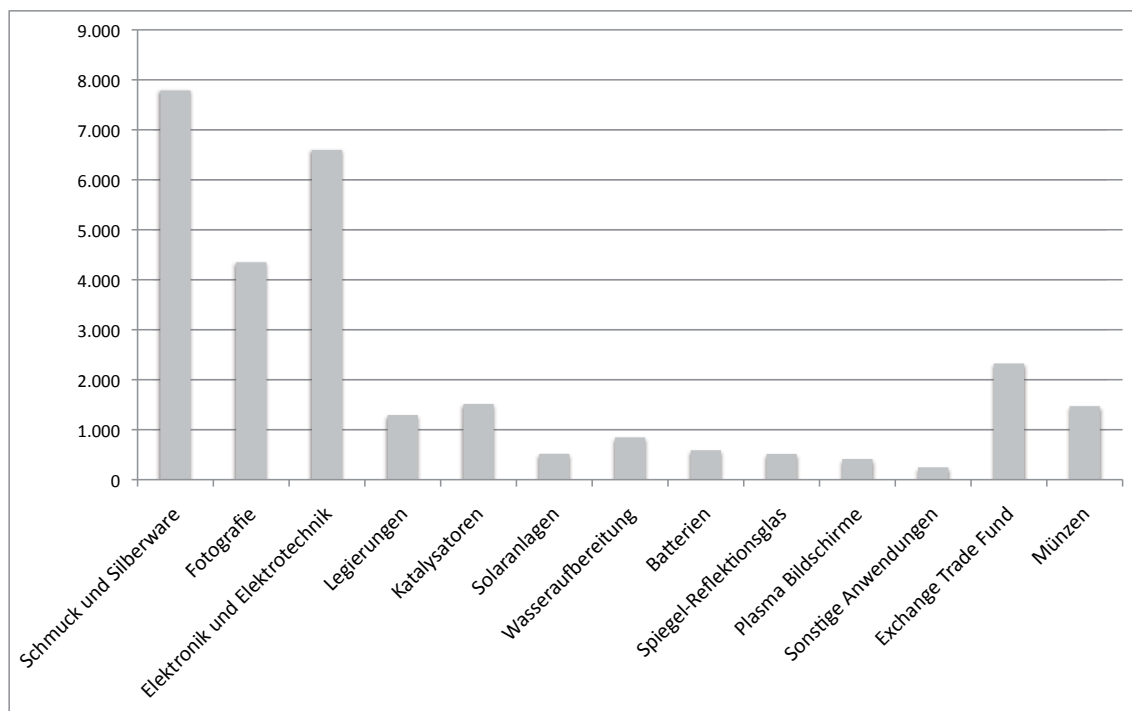
Silber(I)-oxid ist ein braunes Pulver mit kubischer Kristallstruktur und einer Dichte von 7,143 g/cm³. Es zersetzt sich bei 150 °C langsam und bei 300 °C schnell (Renner et al. 2009).

Silber(II)-oxid ist ein grau-schwarzes Pulver. Bei 85 °C zersetzt es sich langsam und über 100 °C schnell (Renner et al. 2009).

VII.1.3. Anwendungsbereiche

Insgesamt wurden im Jahr 2008 25.896 t Silber produziert (GFMS 2009). Den größten Anteil am Silbereinsatz hatten industrielle Anwendungen, vor allem in der Elektrotechnik. Über 50 % des Silbers wurden in industriellen Anwendungen eingesetzt. Daneben wird Silber in der Schmuckindustrie mit 18 %, in der Fotografie mit 12 %, für Münzen und Medaillen mit 7 % und für Silberwaren mit 6 % eingesetzt (GFMS 2009). Abb. VII-1 zeigt eine detaillierte Übersicht über die Einsatzgebiete für das Jahr 2007.

Abb. VII-1: Weltweiter Einsatz von Silber im Jahr 2007. Angaben in Tonnen



Quelle: FORTIS Bank (2009)

Bei der Gesamtbetrachtung fällt auf, dass die eingesetzte Menge Silber im Zeitraum vom 1998 bis 2008 stagniert, die einzelnen Anwendungsbereiche aber starken Schwankungen unterworfen sind. So ist die Menge für die industrielle Fertigung stark

angestiegen (+42 %). Neben diesem Einsatzbereich ist auch in der Münz- und Medailen-Produktion mehr Silber eingesetzt worden (+133 %). In der Silberschmuckproduktion ist keine signifikante Veränderung zu verzeichnen, bei der Produktion von Silberware und in der Fotoindustrie jedoch ein deutlicher Rückgang (-54 % bzw. -50 %).

Industrielle Fertigung

In der industriellen Fertigung kennt man zahlreiche Anwendungen, die zusammengekommen den Hauptanteil des Einsatzes von Silber und Silberverbindungen ausmachen. Innerhalb dieses Anwendungsbereiches sind die meisten Produkte elektrische oder elektronische Produkte. Dies umfasst unter anderem:

- Elektrische Leiter, Schalter, Kontakte und Sicherungen,
- Dickschicht-Paste (für gedruckte Schaltungen / Leiterplatten),
- Mehrschicht-Keramikkondensatoren und Membranschaltern,
- Silberschichten für elektrisch beheizte Windschutzscheiben in Fahrzeugen,
- Fertigung von Photovoltaikzellen,
- Beschichtung von Festplatten, DVD, Spiegeln, Glas und
- Batterien.

Schmuck

Im Zeitraum von 1998 bis 2008 stagnierte die Nachfrage nach Silber zur Verwendung als Schmuck. Sie liegt bei ca. 5.000 t jährlich und schwankt nur geringfügig (The Silver Institute 2007).

Fotografie

Die klassische chemische Fotografie (Silberfotografie) nutzt die Lichtempfindlichkeit von Silberhalogeniden aus. Aufgrund des raschen Übergangs von der Silberfotografie zur digitalen Fotografie ist der Einsatz von Silber in diesem Bereich stark rückläufig. Dieser Rückgang ist insbesondere in Europa und Amerika zu beobachten, in anderen Regionen ist er weniger ausgeprägt. Da für die Ausbelichtung digitaler Bilder auf Fotopapier auch Silber benötigt wird, ist davon auszugehen, dass aber weiterhin Silber im Bereich der Fotografie eingesetzt und benötigt wird (Hillard 2009a).

Silberware

Traditionell wird Silber im Haushalt vor allem als Silberbesteck verwendet. Die Produktion von Silberware ist stark rückläufig (The Silver Institute 2007). Den stärksten Rückgang haben die wichtigen Produktionsländer Indien (-59 %), Italien (-67 %) und Deutschland (-55 %) zu verzeichnen. Unter den wichtigsten Produktionsländern weisen nur China und Russland ein deutliches Produktionswachstum auf. Hier ist in den Jah-

ren von 1995-2005 für China ein Wachstum von 263 % und für Russland von 216 % zu erkennen.

Münzen und Medaillen

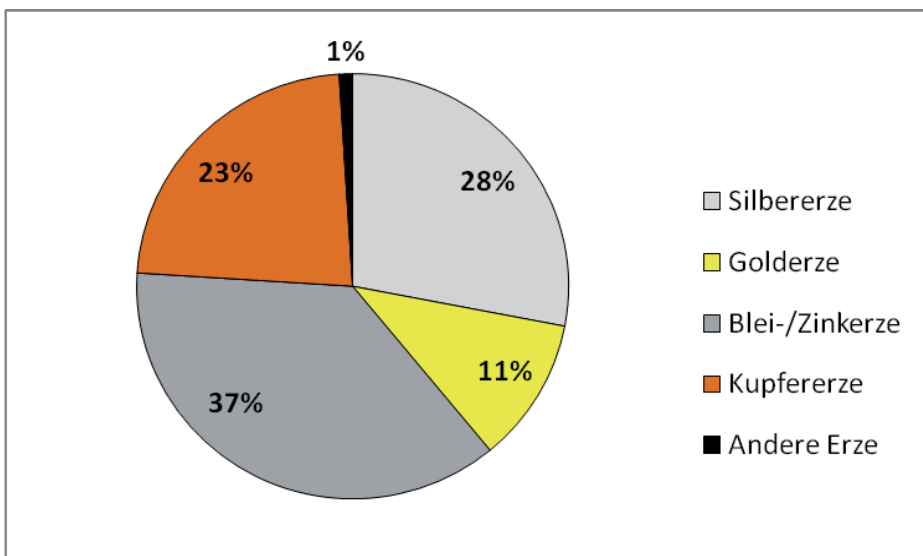
Silber wird bereits seit der Antike als Münzmetall verwendet. Aufgrund der starken Wertsteigerung von Silber nach dem Zweiten Weltkrieg, woraufhin der Metallpreis den Nominal-Wert der Münzen überstieg, haben Silbermünzen als Kursmünzen stark an Bedeutung verloren. Es wird jedoch in vielen Ländern Anlagemünzen und Medaillen aus Silber hergestellt.

VII.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

VII.2.1. Abbau

Silber kommt in der Natur als gediegenes Silber, gebunden in Mineralen von Silbererzen und als Bestandteil anderer Erze vor. Die Bauwürdigkeitsgrenze von Silbererzlagern liegt bei etwa 450 g/t. Der größte Teil des jährlich gewonnenen Silbers stammt jedoch nicht aus Silbererzen, sondern wird als Nebenprodukt bei der Produktion anderer Metalle gewonnen (GFMS 2009, Hillard 2009b, Pohl 2005) (Abb. VII-2).

Abb. VII-2: Erztypen, die als Ausgangsrohstoffe zur Silbergewinnung genutzt werden. Die Erztypen sind nach ihren Hauptprodukten benannt



Quelle: GFMS (2009)

Die Förderung von Silber betrug im Jahr 2008 ca. 21.000 t (nach U. S. Geological Survey: 20.900 t; nach The Silver Institute (2009): 21.191 t). Nach dem U. S. Geological Survey stehen dieser Förderung Reserven von 270.000 t und eine Reservenbasis von 570.000 t gegenüber, Silberressourcen werden jedoch nicht publiziert¹. Damit weist Silber eine statische Reichweite von nur 13 Jahren auf. Es ist anzumerken, dass die Mengen der Reserven über einige Jahre praktisch konstant blieben und die Reservenbasis sogar gestiegen ist: Für 1995 wurden die Reserven mit 280.000 t und die Reservenbasis mit 420.000 t angegeben (Reese 1996).

¹ Als weitere Silberressource sind die Ozeane zu nennen: Der durchschnittliche Silbergehalt des Meerwassers liegt bei 0,001 ppm. Jedoch lassen sich diese Silberressourcen von insgesamt ca. 10.000 Mt derzeit nicht wirtschaftlich gewinnen (Renner et al. 2009).

Bei den Silbererzen lassen sich zwei Lagerstättentypen unterscheiden, zum einen magmatogene, zum anderen sedimentogene Lagerstätten. Während der Erzgewinnung aus beiden Lagerstättentypen kommt es zu Silberverlusten, die mit den Abfallerzen zur Geländeauffüllung ausgebracht werden.

Während der Gewinnung kommt es zu Silberverlusten, die regional unterschiedlich hoch sind (Classen et al. 2009) (Tab. VII-1).

Tab. VII-1: Ausbeute bei der Silbergewinnung nach Ländern: Verhältnis gewonnenes Silber zu gesamtem im Erz enthaltenen Silber

Land	Ausbeute
Schweden	90 %
Papua Neuguinea	90 %
Chile	85 %
Peru	85 %
Kanada	85 %
USA	88 %
Südafrika	97 %
Australien	92 %
Tansania	92 %

Quelle: Classen et al. (2009)

Bei der Silbergewinnung beträgt der Durchschnitt der weltweiten Silberausbeute 90 %, der Materialverlust entsprechend 10 % (Classen et al. 2009). Bezogen auf die weltweite Silbergewinnung im Jahr 2008 in Höhe von ca. 21.200 t Silber erhält man einen Silberverlust von ca. 2.400 t, der in Form von Abraum in die Umwelt gelangt.

Tab. VII-2: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Gewinnung von Silbererzen und silberführenden Blei- und Kupfererzen

Erztypen	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste	Bemerkungen
Silbererz	Landschaftsveränderungen durch Flächeninanspruchnahme (nicht verwertete Extraktion, Abfälle), bei sulfidischen Erzen: Versauerung von Grundwasser und Oberflächengewässer (<i>acid mine drainage</i>)	2.400 t Verluste	Summe der Silberverluste aller Erztypen, 2008: ca. 10 %
Blei-/Zinkerz			
Kupfererz			
Golderz			

Quelle: eigene Darstellung, Lanzano et al. (2006)

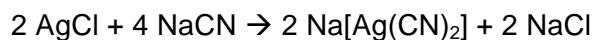
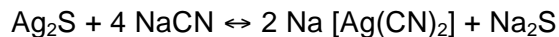
VII.2.2. Aufbereitung

Die Aufbereitung der verschiedenen Erztypen erfolgt auf unterschiedliche, dem Erztyp jeweils angepasste Art und Weise.

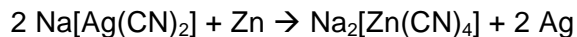
Aufbereitung von Silbererzen

Bei der Gewinnung von Silber aus Silbererzen werden diese zunächst nass vermahlen. Aus dem Schlamm wird das Silber dann hydrometallurgisch durch Cyanidlaugerei extrahiert (Abb. VII-4). Feststoffe werden durch Eindicker und Filter entfernt. Dabei wird das Silber aus dem zerkleinerten Silbererz mit 0,1- bis 0,2-prozentiger Natriumcyanidlösung bei guter Durchlüftung ausgelaugt.

Hierbei gehen vorhandenes Silber, Silbersulfid oder Silberchlorid als Dicyanoargentat(I) ($[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$) entsprechend folgender Reaktionsgleichungen in Lösung:



Anschließend wird aus den klaren Lösungen durch Zugabe von Zinkstaub Rohsilber gefällt:



Die Ausbeute in der Cyanidlaugerei hängt vom Ausgangserz ab und erreicht bei der Laugung reiner Silbererze bis zu 98 %, bei Anwesenheit anderer Erze jedoch oft nur 80 % (Renner et al. 2009).

Daneben besteht auch die Möglichkeit, Silbererze in der Blei- oder Kupferverhüttung einzusetzen und das Silber später abzutrennen. Das kann insbesondere dann vorteilhaft sein, wenn die begleitenden Gangminerale den Blei- oder Kupferverhüttungsprozess positiv beeinflussen (Renner 2009).

Bedeutender als die Gewinnung aus Silbererzen ist die Gewinnung aus Blei- und Zinkerzen.

Aufbereitung silberhaltiger Bleierze

Bei der Silbergewinnung aus Bleierzen folgt das im Erz enthaltene Silber im Hüttenprozess dem Blei. Es wird nicht in den Schlacken abgetrennt. Bei der Abtrennung von Silber aus Blei kommen unterschiedliche Verfahren zur Anwendung:

Beim *Pattinson-Prozess* macht man sich eine Phasentrennung beim Abkühlen zunutze, bei der sich eine feste Bleiphase bildet und sich Silber in der verbleibenden Schmelze bis zu einer Konzentration von 2,5 % sammelt. Das Verfahren ist jedoch nicht sehr effizient.

Dominierend ist daher heute der *Parkes-Prozess*. Hierbei wird Zink in die verunreinigte Bleischmelze gerührt. Die Verunreinigungen lösen sich im Zink, schwimmen als Zinkkruste auf dem Bleibad auf und werden dort abgezogen. Das Zink wird anschließend abdestilliert. Der dabei entstehende Rückstand kann bis zu 50 % Silber enthalten. Daneben besteht er aus anderen Edelmetallen, Zink, Kupfer, Arsen, Antimon und Wismut (Renner et al. 2009, Sutherland et al. 2009). Aus dem Rückstand wird dann durch selektive Oxidation (auch Treibarbeit oder Kuppelation genannt) Silber gewonnen. Hierbei wird der zu reinigende Rückstand zusammen mit Blei aufgeschmolzen. Die Bleischmelze und unedle Verunreinigungen werden durch eingeblasene Luft oxidiert. Zurück bleiben die Edelmetalle, die anschließend weiter raffiniert werden können. (Renner et al. 2009)

Aufbereitung silberhaltiger Anodenschlämme der Kupfergewinnung

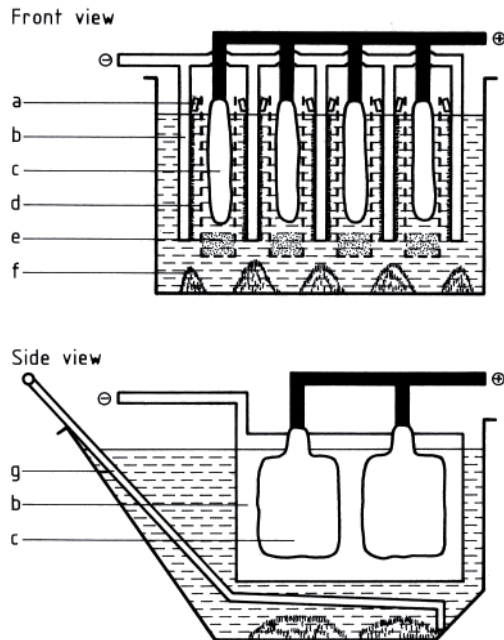
Ein dritter wichtiger Rohstoff für die Silbergewinnung sind Kupfererze. Das in Kupfererzen enthaltene Silber wird bei der Herstellung von Kupfer – wie auch andere Edelmetalle – im Rohkupfer konzentriert (Lossin 2001). Das im Rohkupfer enthaltene Silber setzt sich bei der Elektroraffination des Kupfers in den Anodenschlämmen ab. Für die Silbergewinnung werden aus den Anodenschlämmen zunächst Rohkupferpartikel abgesiebt. In einer weiteren Vorbehandlung werden dann durch Schwefelsäure bei 60-95 °C Kupfer, Kupfertelluride und Kupferselenide herausgelöst. Anschließend sind eine Reihe verschiedener Verfahrensalternativen möglich:

- Eine Raffination des Anodenschlammes kann durch mehrfache Röstung und Schwefelsäurebehandlung erfolgen. Hierbei können auch Silberverluste durch die Lösung in Schwefelsäure auftreten,
- Der Anodenschlamm kann durch Sulfatierung und anschließender Extraktion von Verunreinigungen mit heißem Wasser erfolgen.
- Der Anodenschlamm kann hydrometallurgisch mit oxidierenden Säuren gelöst werden. Hierbei bleibt das Silber im Rückstand und kann weiter verarbeitet werden.
- Bei der Verarbeitung von Anodenschlamm im Doré-Ofen wird der Anodenschlamm mit schlackebildenden Zuschlägen versetzt und für mehrere Tage aufgeschmolzen. Mit den sich bildenden Schlacken werden die meisten Verunreinigungen entfernt. Das Silber aus dem Doré-Prozess erreicht eine Reinheit von 99,0-99,5 %.

Unabhängig vom Erztyp und der Vorbehandlung wird das gewonnene Rohsilber mithilfe des Möbius-Verfahrens (oder der elektrochemisch vergleichbaren Balbach-Thum-Elektrolyse) gereinigt (Abb. VII-3). Hierbei wird das Rohsilber in Anodenplatten gegossen. Als Elektrolyt dient salpetersaure Silbernitratlösung. Als Kathoden werden Edelstahlplatten (oder Feinsilber) geschaltet. Bei der Elektrolyse gehen Silber und unedlere Metalle in Lösung, edlere Metalle fallen in den Anodensack und bilden den Anodenschlamm, der zur Gewinnung von Gold oder Platin verwendet wird. An der Kathode

scheidet sich reines Silber ab. Die Abscheidung erfolgt in Form von verästelten Kristallen, sogenannten Dendriten, die durch einen Abstreifer von der Kathode entfernt werden, um einen Kurzschluss zu vermeiden.

Abb. VII-3: Möbius-Verfahren. a) Kratzer; b) Kathode (Edelstahl), c) Anode (Rohsilber), d) Anodensack, e) Anodenschlamm (Gold, Platingruppenmetalle), f) Silberkristalle, g) Kratzer



Quelle: Renner et al. (2009)

Bei der Gewinnung von Silber aus den unterschiedlichen Erzen können z. T. erhebliche Silberverluste von bis zu 20 % auftreten. In aller Regel werden die Verluste jedoch deutlich geringer sein.

Die Aufbereitung im Möbius-Verfahren führt insgesamt zu nur geringen Silberverlusten. Diese sind laut Lanzano et al. (2006) geringer als 0,1 %. Insgesamt entstehen auf diesem Wege weltweit maximal 21 t Silberverluste im Jahr.

Die Gewinnung von Silber kann mit teils erheblichen Umweltbelastungen verbunden sein. Relevant sind insbesondere die eingesetzten Hilfsstoffe Natriumcyanid, Schwefelsäure und Blei (Tab. VII- 3).

Tab. VII-3: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Aufbereitung von Silber aus Silber-, Blei- und Kupfererzen.

Erztyp	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Silbererz	Belastungen von Abwasser mit Natriumcyanid und Belastungen der Luft mit Natriumcyanidstaub sind möglich.	120-1.470 t/a Rückstände in Lösung	2-20 % des Silbergehaltes der Silbererze (Produktion aus Silbererzen 5.880 t/a)
Bleierz	Bleistaub	Nicht quantifiziert, geringe Verluste in die Bleiproduktion	
Kupfererz	Abwasserbelastung mit Schwefelsäure SO ₂ - und As-Emissionen teilweise erheblich (Röstverfahren bei Cu-Erz-Raffination) (Schüller et al. 2008) Schwermetallstäube wie z.B. Cadmium und Bismuth Säurenebel aus HCl, Salpetersäure, NO _x und organischen Verbindungen wie VOC oder PCDD/F	Nicht quantifiziert, abhängig vom Verfahren	Bei Kupfer-Silber-Minen sind die Umweltbelastungen z. B. aus der Röstung anteilmäßig auf die Produkte zu allozieren
alle Erztypen		< 21 t/a	Reinigung im Möbius-Verfahren < 0,1 % Verlust

VII.2.3. Verarbeitung

Zur Weiterverarbeitung von Silber zu Legierungen und Halbzeug sind weitere Verfahrensschritte erforderlich. Bei der Herstellung von Halbzeugen wird das reine Silber zu Stangen, Drähten oder Granulat verarbeitet. Um die Aufnahme von Sauerstoff im Silber zu verhindern, muss das Silber unter reduzierenden Bedingungen erschmolzen werden (Renner et al. 2009). In flammenbeheizten Öfen kann hierbei Kohlenmonoxid entstehen. Relevante weitere direkte Umweltbeeinträchtigungen treten bei der Verarbeitung nicht auf. Indirekte Umweltbelastungen können durch die eingesetzte Energie entstehen.

Bei der Herstellung von Silberlegierungen müssen diese ebenfalls unter einer Schutzgasatmosphäre geschmolzen werden. Hierbei kann neben Stickstoff, Argon und Wasserstoff auch Kohlenmonoxid eingesetzt werden.

Bei der Verarbeitung von Silber kommt es zu keinen nennenswerten Silberverlusten (Lanzano et al. 2006). In Europa (ohne Osteuropa) werden ca. 7.300 t Silber (inkl. Importe) zu Legierungen und Halbzeug verarbeitet, weltweit sind dies ca. 26.000 t. Weltweit werden neben der eigentlichen Minenproduktion zudem ca. 5.500 t Silber aus dem Recyclingkreislauf in die Verarbeitung eingebracht. Ein hier möglicher Überschuss (im Jahr 2008: ca. 4.000 t) beeinflussen das Silberlager.

Tab. VII-4: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Verarbeitung von Silber

Halbzeug	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Stangen, Drähte, Granulate	Kohlenmonoxidemissionen möglich	Keine	
Silberlegierungen und Silberverbindungen	Kohlenmonoxidemissionen möglich	Keine	

Neben der Herstellung von Silberhalbzeugen ist die Herstellung von Silberverbindungen relevant; die wichtigste dieser Verbindungen ist Silbernitrat. Silbernitrat wird einerseits als solches bei der Herstellung von Produkten eingesetzt, andererseits ist es auch ein wichtiges Zwischenprodukt für weitere Silberverbindungen, insbesondere für die Silberhalogenide.

Silbernitrat wird durch Umsetzung von Silber mit heißer Salpetersäure hergestellt. Hierbei entstehen Stickstoffoxid und Stickstoffdioxid. Beide werden in aller Regel wieder für die Herstellung von Salpetersäure genutzt (Renner et al. 2009).

Die Silberhalogenide werden aus wässrigen Silbernitratlösungen durch Zusatz von Lösungen der Alkalimetall-Halogenen hergestellt (Renner et al. 2009). Informationen zu möglichen Umweltbeeinträchtigungen liegen nicht vor.

VII.2.4. Produktion silberhaltige Produkte

Im Jahr 2008 wurden weltweit insgesamt 27.600 t Halbzeug und Silberlegierungen zu verschiedensten silberhaltigen Produkten verarbeitet. Die Umweltbelastungen bei der Herstellung der einzelnen Produkte variieren dabei sehr stark.

Industrielle Fertigung

Die industrielle Fertigung umfasst eine Vielzahl von verschiedenen Produkten. Insgesamt wurden im Jahr 2008 ca. 14.000 t für verschiedene Anwendungsbereiche eingesetzt. Mit ca. 6.600 t ist die Elektrik/Elektronik der bedeutendste Anwendungsbereich. Weitere wichtige Anwendungsbereiche sind Legierungen mit 1.300 t/a Silber und Katalysatoren mit 1.500 t/a Silber. Darüber hinaus werden in sonstigen Anwendungen insgesamt 3.100 t/a Silber verarbeitet; dies umfasst:

- Solarpanel,
- Wasseraufbereitung,
- Batterien,
- Spiegel,
- Plasmabildschirme,
- Nahrungsmittelhygiene (z.B Warenregale mit Silberbeschichtung),
- Medizinische Anwendungen,
- Radio-Frequency-Identifikation-Etiketten (sogenannte RFID Tags),
- Chemische Entgiftung (medizinische Entgiftungskuren mit kolloidalem Silber),
- Fasern/Textilien (Nanotechnologie) und
- Holzschutzmittel.

Umweltbelastungen – jenseits vom Energieverbrauch durch die Herstellung von Silberprodukten – sind dort zu erwarten, wo Silber nicht als Metall, sondern in Silberverbindungen eingesetzt wird. Das trifft für den Einsatz in Batterien, Spiegeln und Holzschutzmitteln (neuartige Anwendung) zu. Hier sind Emissionen von Silberoxid und Silbernitrat zu erwarten. Quantitative Angaben hierzu konnten nicht ermittelt werden.

Aufgrund des hohen Wertes von Silber sind die Produktionsprozesse darauf ausgerichtet, Silberverluste zu vermeiden, so dass es während des Produktionsprozesses nur zu sehr geringen Materialverlusten kommt.

Schmuck, Silberwaren, Medaillen und Münzen

Schmuck, Silberwaren, Medaillen und Münzen werden zum größten Teil industriell hergestellt. Relevante Umweltbelastungen außer den energiebedingten (hier nicht näher untersucht) treten in der Regel nicht auf. Es ist davon auszugehen, dass die Materialverluste aufgrund des hohen Wertes von Silber gering sind.

Fotografie

Silberhalogenide (Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid) werden in der chemischen Fotografie (Silberfotografie) in Filmen und Fotopapieren eingesetzt. Die Silberhalogenide sind die eigentlichen lichtempfindlichen Bestandteile der fotografischen Emulsionen.

Wichtige Schritte zur Herstellung fotografischer Materialien sind die Emulsionsherstellung, der Beguss (Beschichtung) und die Aufarbeitung. Dabei eingesetzte Stoffe sind Polyester, Cellulosetriacetat oder Papier für die Unterlage und Silber, Gelatine sowie spezielle organische Chemikalien für die Emulsionen (Fonds der chemischen Industrie 1999).

Die Herstellung der fotografischen Emulsionen ist nicht mit relevanten Umweltbeeinträchtigungen verbunden. Materialverluste können bei der Konfektionierung der Filme und Fotopapiere auftreten.

Tab. VII-5: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Produktion von silberhaltigen Produkten

Anwendungsbereich	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Industrielle Fertigung			sehr gering	
Schmuck, Silberwaren, Medaillen, Münzen			gering	
Fotografie	Filme, Fotopapiere	Abwasser-/ Klärschlammbelastung	Verschnitt: nicht quantifiziert	

VII.2.5. Nutzung

Während der Nutzungsphase gehen in Europa (ohne Osteuropa) lediglich ca. 32 t Silber verloren (Bezugsjahr 1997) (Lanzano et al. 2006). Unter der Annahme, dass weltweit ähnliche Verluste auftreten, erhält man durch Hochrechnung einen weltweiten Silberverlust von ca. 500 t.

Einige silberhaltige Produkte gelangen nicht ins Recycling sondern werden stattdessen als Abfall entsorgt. So traten in Europa (ohne Osteuropa) in diversen Abfallfraktionen ca. 1.310 t/a Silberverluste auf, was 68 % des jährlichen Silberflusses in die Nutzung entspricht (Stand 1997) (Lanzano et al. 2006). Durch Hochrechnung werden die Daten für Europa auf die Welt übertragen: Bezogen auf das Jahr 2008 wird damit der weltweite Silberverlust auf ca. 18.360 t geschätzt. Ein Großteil des in Produkten eingesetzten Silbers wird somit direkt auf die Deponien verbracht; ein kleinerer Teil von ca. 1080 t/a gelangt in die Umwelt und andere Senken (landwirtschaftlichen Flächen, Straßenbau, Grundwasser und Sedimente und Verklappung auf See).

Abfallfraktionen mit relevanten Silberfrachten sind:

- Hausmüll in Form von Leiterplatten, Fotofilme, Fotografien, Zahnfüllungen, Münzen und Silberwaren und Silberoxid-Batterien,
- Elektro- und Elektronikschrotte in Form von Leiterplatten,
- Industrieabfälle aus der Fotoindustrie, von Zahnärzten und Krankenhäusern,
- Abwässer aus der Fotoindustrie, von Zahnärzten und Krankenhäusern, Produktion von Leiterplatten und der chemischen Industrie (Produktion von Katalysatoren) und
- Sonderabfälle in Form von Silberoxide-Batterien und Abfall aus Zahnarztpraxen.

Industriell gefertigte Produkte

Im Bereich der industriellen gefertigten Produkte kommt es insbesondere bei der Elektrik und Elektronik zu Verlusten. Probleme treten bei der Rückführung von EAG-Schrott auf. Beispielsweise enthalten allein die Produktgruppen Mobiltelefone und Computer im Jahr 2008 555 t Silber, was 3 % der globalen Silberjahresproduktion entspricht (Hägelüken 2009).

Möglich sind Verluste auch durch eine unsachgemäße Entsorgung von Elektro- und Elektronikaltgeräten in Exportländern, aber auch durch die Entsorgung von z.B. Mobiltelefonen im Hausmüll.

In Deutschland wurden im Jahr 2008 ca. 155.000 t neue Elektro- und Elektronikgeräte, gebrauchte Geräte und Elektro- und Elektronik-Altgeräten nach Asien und Afrika exportiert (UBA 2010). Der Silberanteil dieser exportierten Güter ist hier nicht zu nennen. Ebenfalls ist unklar, ob und wie eventuell Recyclingstrukturen in den Importländern vorhanden sind.

Schmuck, Silberwaren und Münzen und Medaillen

In diesem Anwendungsbereich ist nicht mit nennenswerten Materialverlusten zu rechnen. Schmuck, Silberwaren und Münzen werden bei Nichtgebrauch in der Regel gelagert oder via Edelmetallhändler dem Recyclingkreislauf zugeführt.

Fotografie

Die chemische Fotografie beruht auf der Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide. Die belichteten Silberhalogenide können durch die Entwickler zu metallischem Silber reduziert werden und bauen so das Bild auf. Bei der Schwarz-Weiß-Fotografie verbleibt das bildgebende Silber im Film und im Fotopapier. Das nicht belichtete Silber wird mit dem Fixierbad entfernt und kann daraus zurückgewonnen werden.

In der Farbfotografie wird auch das belichtete Silber aus Filmen und Fotopapier entfernt. Der Bildaufbau wird durch zusätzliche, in den Emulsionen enthaltene Farbkuppler erzeugt. Das unbelichtete Silber wird wie in der Schwarz-Weiß-Fotografie durch das Fixierbad entfernt, das belichtete durch ein zusätzliches Bleichbad. Aus beiden Bädern kann das Silber zurückgewonnen werden (Renner et al. 2009).

Ein Großteil der Schwarz-Weiß-Fotografie findet heute im Rahmen des medizinischen Röntgens statt. Für Röntgenaufnahmen gibt es gesetzlich vorgeschriebene Rücklauf-fristen, so dass hier eine nahezu vollständige Rückführung des Silbers gegeben ist (Fonds der chemischen Industrie 1999). Schwarz-Weiß-Positive und -Negative, die sich in der Regel beim Endverbraucher ansammeln, gelangen hingegen nicht ins Recycling.

Umweltbelastungen können insbesondere durch den Einsatz der Fotochemikalien entstehen. Hierbei kommt eine Vielzahl, teils reizender oder toxischer Stoffe zum Einsatz.

Eine Entsorgung der fotografischen Lösungen über das Abwasser ist jedoch generell nicht gestattet.

Inwieweit während der Nutzungsphase Verluste anfallen, hängt maßgeblich vom Verhalten der Konsumenten ab. Verluste entstehen in Abhängigkeit davon, ob die silberhaltigen Produkte wie Negative, Schwarz-Weiß-Fotos und Röntgenbilder tatsächlich dem Recycling zugeführt werden. Auf das Recycling im Anwendungsbereich Fotografie wird näher in Kapitel VII.2.6 eingegangen.

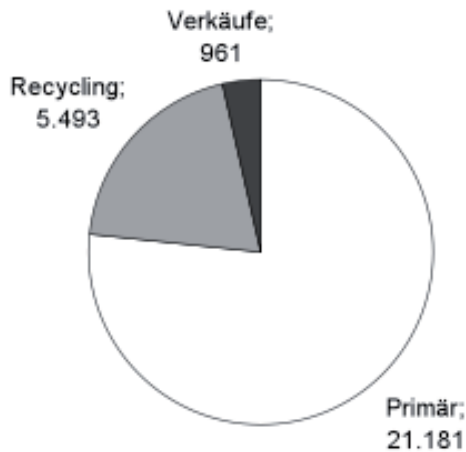
Tab. VII-6: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Nutzung von Silber

Anwendungsbereich	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Industrielle Fertigung (inkl. EuE-Produkte)		unbekannt	
Fotografie	durch nicht sachgerecht entsorgte Fotochemikalien möglich	unvollständige Rückgewinnung aus den fotografischen Lösungen und nicht recycelte s/w-Filme und Bilder	
Schmuck		Vernachlässigbar	
Silberwaren		0 t	
Münzen		0 t	
Total		19.440 t	eigene Hochrechnung nach Lanza et al. (2006)

VII.2.6. Recycling von Silber

Silberrecycling ist seit Langem etabliert und wird in den meisten Anwendungsgebieten angewandt. Die Wiedergewinnung von Silber wird für das Jahr 2008 zu fast 5.500 t/a angegeben; der Anteil der Sekundärproduktion an der gesamten Silberproduktion betrug damit ca. 20 % (Abb. VII-4). Andere Quellen geben mit ca. 14.000 t eine noch größere Sekundärproduktion an (FORTIS Bank 2009).

Abb. VII-4: Anteil von Primärproduktion (Primär), Sekundärproduktion (Recycling) und staatlichen Verkäufen (Verkäufe) am weltweiten Silberangebot 2008



Quelle: GFMS (2009)

Metallisches Silber lässt sich auf einfache Weise wieder einschmelzen. Zum Erreichen der gewünschten Reinheiten sind gegebenenfalls zusätzlich Raffinationsschritte durchzuführen.

Es ist unklar, wie groß die Verluste beim Recycling von Silber und Silberverbindungen sind. Ein Teil der Abweichungen zwischen den unterschiedlichen Angaben zum Silberrecycling könnte auf Verluste im Recyclingsystem zurückzuführen sein. Die Ausbeute beim Recycling von Edelmetallen wird jedoch allgemein mit ca. 95 % als hoch eingeschätzt (Hagelüken et al. 2005). Beim Recycling von Schmuck, Silberwaren und Münzen/Medaillen treten nur geringe Verluste auf. Möglicherweise entstehen jedoch größere Verluste beim Recycling von Silberverbindungen. Die Problematik der Silberbilanzierung innerhalb der Abfallwirtschaft wird auch von anderen Untersuchungen bestätigt (Lanzano et al. 2006).

Weltweit wurden 2008 ca. 3.740 t Silber aus altem Silberschmuck und 141 t aus Altmünzen zurückgewonnen (FORTIS Bank 2009).

Tab. VII-7: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste beim Recycling von Silber

Rezyklierter Stoffstrom	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Silberschrott	Silber	Abhängig von den notwendigen Verfahrensschritten, siehe Aufbereitung	290 t	

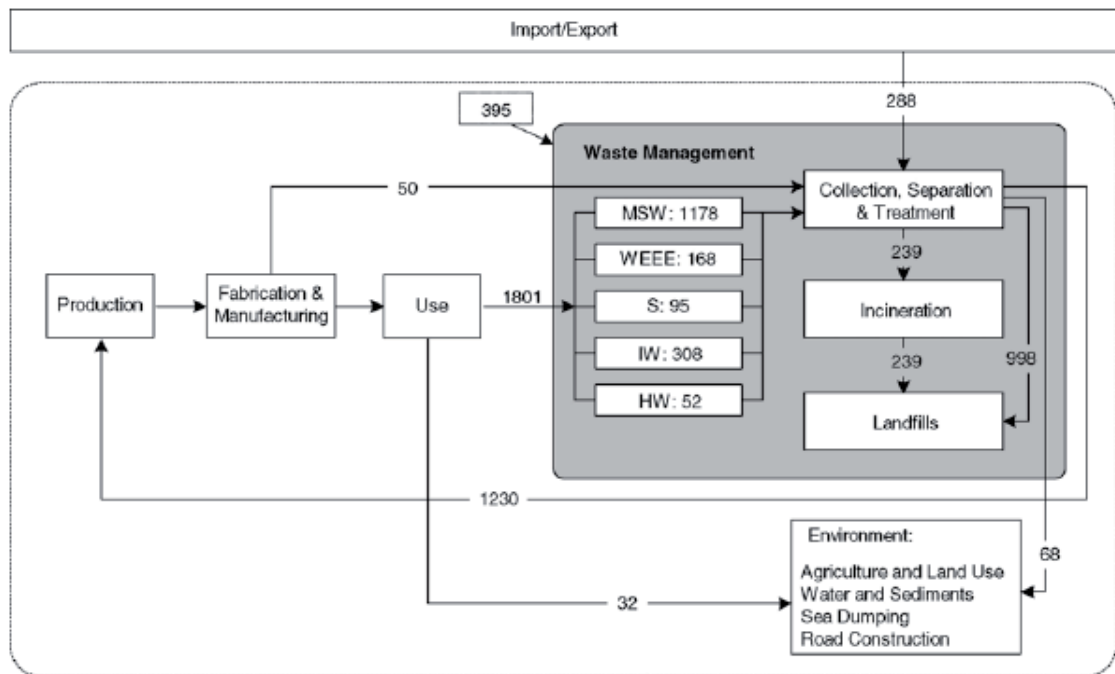
VII.2.7. Silber in die Deponien, in die Umwelt und andere Senken

Lanzano et al. (2006) hat im Rahmen der Analyse der europäischen Silberflüsse auch das Entsorgungssystem betrachtet (Abb. VII-5)². Diese Ergebnisse wurden mithilfe einer groben Hochrechnung auf die Welt übertragen (Tab. VII-8).

Demnach werden in die Deponien jährlich ca. 18.700 t/a verbracht, davon entfallen ca. 290 t/a auf das Recycling. Der Rest des Eintrags in die Deponien fällt nach der Nutzungsphase an.

Deutlich weniger Silber wird in die Umwelt emittiert und andere Senken verbracht. Von den insgesamt 4.100-5.500 t/a stammt ungefähr die Hälfte aus der Gewinnung, ca. ein Viertel aus der Aufbereitung und dem Recycling und nur ca. 10 % aus der Nutzung.

Abb. VII-5: Silberfrachten in den europäischen Abfallströmen. MSW: municipal solid waste; WEEE: waste from electrical and electronic equipment; S: sewage; IW: industrial waste; HW: hazardous waste



Quelle: Lanzano et al. (2006)

² Diese Studie bezieht sich auf die für den Silberhaushalt Europas relevanten Länder; die nicht relevanten wurden vernachlässigt.

Tab. VII-8: Jährliche Materialverluste durch Eintrag von Silber in Deponien und die Umwelt

	Materialverluste	Bemerkungen
Deponien	ca. 18.700 t/	
Umwelt	ca. 4.100-5.500 t/a	

Quelle: eigene Hochrechnung auf Basis von Lanzano et al. (2006)

VII.3. Fazit

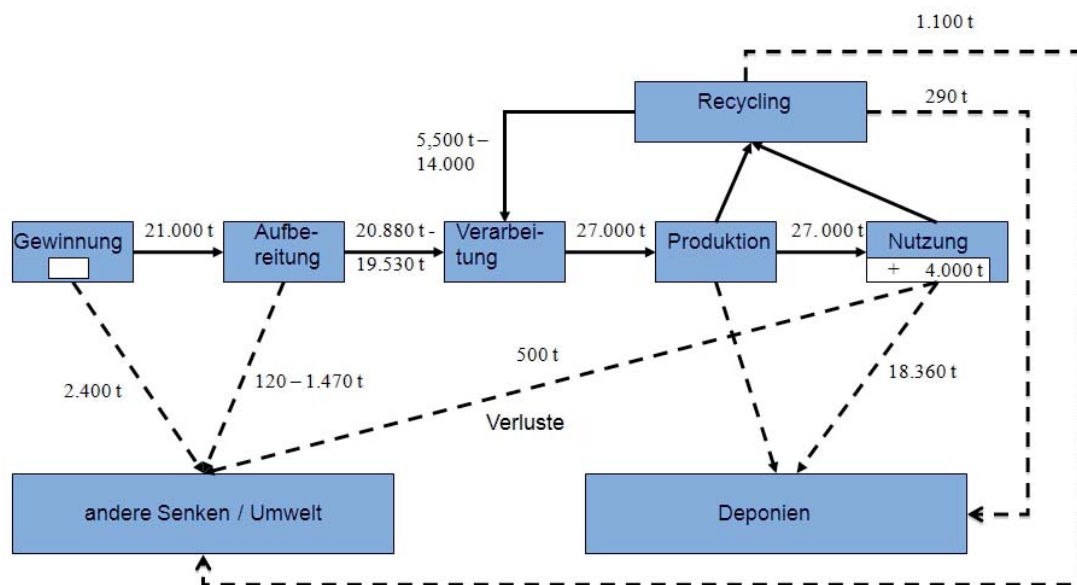
VII.3.1. Verbesserungspotential

Die relevanten Umweltbelastungen des Stoffhaushalts von Silber treten bei der Gewinnung und der Primärproduktion auf. Es sind erhebliche Extraktionsmengen erforderlich, was sich im hohen TMR von 7.500 t/t widerspiegelt (Wuppertal Institut 2003). Daneben können infolge der eingesetzten Verfahren und Hilfsstoffe bei der Gewinnung und Aufbereitung erhebliche Umweltbelastungen auftreten. Neben der Auswahl möglichst umweltfreundlicher Verfahren und Einsatzstoffe ist insbesondere bei der Aufbereitung von Silber auch der Einsatz nachsorgender Umwelttechnik notwendig. Dies sollte auch außerhalb Europas flächendeckend Verbreitung finden.

Die bedeutendsten Silberverluste sind mit dem Einsatz in einer Vielzahl industriell gefertigter Produkte, insbesondere Elektronik, verbunden, die als Abfall auf Deponien gelangen (insgesamt ca. 18.700 t). Hier bestehen erhebliche Potenziale in der Verbesserung von Sammlung, Aufbereitung und Recycling sowie im einen darauf ausgelegten Produktdesign.

Daneben treten Verluste bei der Gewinnung auf, die eine Verringerung der Mengen aufbereiteter Erze bewirken. Die Silberfrachten dieser Erze betragen ca. 2.400 t/a. Es ist zu prüfen, ob eine Erhöhung der Ausbeute durch konsequente Anwendung der besten technischen Verfahren (BAT) zur Gewinnung erreicht werden kann.

Abb. VII-6: Stoffhaushaltssystem Silber mit jährlichen Flüssen, Bezugsraum: Welt



VII.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Die Datenlage hinsichtlich der spezifischen Emissionen bei der Gewinnung und Verarbeitung von Silber ist insgesamt als schlecht zu beurteilen. In vielen Fällen können allenfalls qualitative Annahmen getroffen werden.

Informationen zu Materialverlusten sind nur eingeschränkt verfügbar. Insbesondere jene während und nach der Nutzungsphase basieren auf groben Hochrechnungen und sind nicht vollständig konsistent.

VII.4. Referenzen

- AGS [Ausschuss für Gefahrstoffe] (2009): Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte TRGS 900 (Ausgabe: Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI Nr. 28, 605) (02.07.2009)
- Butterman, W. C. / Hilliard H. E. (2005): Mineral Commodity Profile: Silver. Open-File Report 2004-1251, U. S. Geological Survey, Reston, Virginia
- Fonds der Chemischen Industrie (Hg.) (1999): Textheft Fotografie. Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Nr. 26; Frankfurt
- FORTIS Bank (Hg.) (2009): The silver book
- GFMS (2009): World Silver Survey 2009: A Summary. Report produced for The Silver Institute
- Hagelüken, C. (2009): „Urban Mining“ ist wichtiger Beitrag zum Klimaschutz. *Trade-News Emissions* (Dow Jones), Vol. 5, 14-16
- Hilliard, H. E. (2009a): Minerals Yearbook 2007: Silver [Advance Release]. U. S. Geological Survey
- Hilliard, H.E. (2009b): Mineral Commodity Summaries: Silver. U. S. Geological Survey
- Lanzano, T. / Bertram M. / de Paloa, M. / Wagner, C. / Zyla, K. / Graedel, T. E. (2006): The contemporary European silver cycle. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 46, 27–43
- Petering, H. G. und McClain, C. J. (1991): Silver; in: Merian, E.: Metals and Their Compounds in the Environment; Weinheim
- Pohl, W. L. (2005): Mineralische und Energie-Rohstoffe, 5. Auflage; Stuttgart
- Reese. R. G. (1996): Mineral Commodity Summaries: Silver. U. S. Geological Survey
- Renner, H. / Schlamp, G. / Zimmermann, K. / Weise, W. / Tews, P. / Dermann, K. / Knödler, A. / Schröder, K.-H. / Kempf, B. / Lüscho, H. M. / Drieselmann, R. / Peter, C. / Schiele, R. (2009): Silver, Silver Compounds, and Silver Alloys; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2009), electronic version
- Schüller, M. / Estrada, A. / Bringezu, S. (2008): Mapping Environmental Performance of International Raw Material Production Flows: a Comparative Case Study for the Copper Industry of Chile and Germany. *Minerals and Energy*, Vol. 23, Nr. 1, 29-45
- The Silver Institute (2007): Silver Jewelry Report

- UBA [Umweltbundesamt] (2010): Export von Elektroaltgeräten – Fakten und Maßnahmen; Dessau-Roßlau
- Universität Regensburg (2008): Demonstrationsversuche im Sommersemester 2008. Institut für Anorganische Chemie – Lehrstuhl Prof. Dr. A. Pfitzner.
- USGS [U. S. Geological Survey] (2005): Silver: End-Use Statistics (last modification: 01.09.2005)
- USGS [U. S. Geological Survey] (2008): Silver Statistics (November 2008)
- Wadhera, A. / Fung, M. (2005): Systemic argyria associated with ingestion of colloidal silver. *Dermatology Online Journal*, Vol. 11, Nr. 1, 12
- Wuppertal Institut (2003): Materialintensitäten von Materialien und Energieträgern im Überblick (MIT-Wertetabelle), Version 2 vom 28.10.2003;
http://www.wupperinst.org/info/entwd/index.html?beitrag_id=437&bid=169

VIII. Titan

Michael Ritthoff,
Wuppertal Institut für Klima, Umwelt, Energie

VIII.1. Einleitung

VIII.1.1. Relevanz

Unter den Konstruktionswerkstoffen ist Titan das teuerste Metall und wird im Vergleich zu Stahl und Aluminium nur in geringen Mengen hergestellt und eingesetzt. Ein wichtiger Grund hierfür ist die aufwendige und energieintensive Herstellung. Damit hat es relativ zu seiner Einsatzmenge eine hohe Umweltrelevanz.

Aufgrund seiner hohen Festigkeit und seiner geringen spezifischen Dichte ist Titan gut für Leichtbau geeignet. Seine Hauptverwendung als Metall findet es daher in Luft- und Raumfahrzeugen. Titan findet darüberhinaus aufgrund seiner Korrosionsfestigkeit in sehr unterschiedlichen Bereichen für potenziell innovative oder umweltfreundliche Lösungen Verwendung (z.B. Turbinenschaufeln oder Teile von Meerwasserentsalzungsanlagen).

Titan wird jedoch nicht nur als reines Titanmetall eingesetzt, sondern auch als Legierungselement für Stahl. Der dominierende Einsatz von Titan erfolgt nicht als Metall, sondern als Titandioxid. Titandioxid wird insbesondere als Pigment in Farben und Lacken, in Papier und in Kunststoffen verwendet und ist für rund 96 % der Titanverwendung verantwortlich (Gambogi 2009a).

Da die metallische und die oxidische Phase des Titans weitgehend getrennt bewirtschaftet werden, sind diese auch in dieser Betrachtung der einzelnen Lebenszyklusabschnitte getrennt zu diskutieren. Eine Verknüpfung der beiden Stoffströme findet nicht statt. In der vorliegenden Betrachtung wird der Schwerpunkt auf Titanmetall gesetzt.

VIII.1.2. Charakteristika

Titan bildet ein silberweiß glänzendes Leichtmetall. Es tritt in zwei Modifikationen auf: Die hexagonale α -Form geht bei 882 °C in die kubische β -Form über.

Titan ist mit einer durchschnittlichen Konzentration von 0,6 % in der Erdkruste das neunthäufigste Element. Es tritt in vielen Mineralen, Gesteinen und Böden auf, häufig in geringen Konzentrationen. Titanminerale wie Rutil, Ilmenit oder Anatas sind jedoch selten (Sibum et al. 1999). Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Titan wurde bisher noch nicht detailliert untersucht; eine Abschätzung ergibt einen Wert von ca. 90-100 t/t Titan (nach Sibum et al. (1999) und weiterer Fachliteratur), wobei eine sehr große Streuung entlang der verschiedenen Lagerstättentypen festzustellen ist. Bei armen Seifenlagerstätten kann der TMR nach diesen Abschätzungen bis zu 1.000 t/t Titan erreichen.

Physikalische Eigenschaften von Titan (Sibum et al. 1999):

- Schmelzpunkt: 1.668 °C
- Siedepunkt: 3.500 °C
- Dichte (hochrein): 4,5 g/cm³ (25 °C)
- Elastizitätsmodul: 100-110 GPa (25 °C)

Titan ist nur sehr gering toxisch. Intoxikationen treten praktisch nur bei beruflicher Exposition auf. Aufgrund seiner sehr geringen Toxizität und guten Korrosionsbeständigkeit wird Titan auch in medizinischen Implantaten eingesetzt.

Die Toxizität von Titanverbindungen ist unterschiedlich. Die am häufigsten genutzte Verbindung Titandioxid (TiO₂) ist inert. Auch bei höheren Dosen und Aufnahme über den Magen-Darmtrakt konnten keine toxischen Effekte beobachtet werden.

In Tierversuchen konnten jedoch bei langanhaltender Staubexposition Erkrankungen des Atemtrakts beobachtet werden (Sibum et al. 1999). Hierbei ist davon auszugehen, dass es sich um allgemeine Staubwirkungen handelt. In der Liste der maximalen Arbeitskonzentrationen (MAK) gilt für Titandioxid (TiO₂) nur der allgemeine Feinstaub-Grenzwert „da dem Ausschuss für Gefahrenstoffe (AGS) bisher keine über die unspezifische Wirkung auf die Atemorgane hinausgehende Erkenntnisse bekannt wurden“ (AGS 2009).

VIII.1.3. Anwendungsbereiche

Titan kommt in metallischer Form aufgrund seiner hohen Festigkeit und guten Korrosionsbeständigkeit in einer Reihe unterschiedlicher Anwendungen zum Einsatz. Dabei substituiert es häufig andere metallische Werkstoffe, die die gewünschten Eigenschaften nicht in gleicher Weise abdecken können. Es kann Nickel- und Kobalt-Legierungen bei Temperaturen im Bereich von 500-900 °C und Stahl im Temperaturbereich von 200-500 °C ersetzen. Die Einsatzgrenze bei guter Festigkeit und Korrosionsbeständig-

keit liegt bei etwa 550 °C (Knittel 1997). Im Folgenden sind die wichtigsten Anwendungen aufgelistet (Sibum et al. 1999):

- in Luftfahrzeugen sowohl in Triebwerken als auch in der Flugzeughülle; der Anteil des Einsatzes in der zivilen Luftfahrt nimmt zu,
- in der chemischen Industrie aufgrund der hohen Beständigkeit, um die Kontamination mit Eisen zu verringern, (z.B. in Anlagen zur Herstellung von Salpetersäure, Soda, Chlor, Chlordioxid, Harnstoff, Essigsäure, Acetaldehyd, Kunststoffen) (Knittel 1997),
- in technischen Prozessen als Katalysator,
- in der Lebensmittelindustrie aufgrund der guten Beständigkeit gegenüber organischen Säuren,
- in der Papier- und Textilindustrie aufgrund der guten Beständigkeit gegenüber den dort eingesetzten Bleichmitteln,
- in Kühlkreisläufen und bei der Entsalzung von Meerwasser aufgrund der guten Beständigkeit gegenüber Salzwasser auch bei erhöhten Temperaturen,
- in Kraftfahrzeugen, z.B. Federn,
- in der Medizintechnik für Implantate (künstliche Gelenke, Zahnimplantate, Gehäuse von Herzschrittmachern).

Daneben gibt es noch eine Reihe anderer Anwendungen, in denen Titan in zumeist geringen Mengen eingesetzt wird.

Neben der Verwendung als Titanmetall ist Titan bzw. Ferrotitan ein Legierungsmetall für Stahl. Titan wird vor allem als Mikrolegierungsbestandteil für Stahl verwendet. Es verleiht Stahl bereits in Konzentrationen von 0,01-0,1 % Massenanteil eine hohe Zähigkeit, Festigkeit und Duktilität. In rostfreien Stählen verhindert Titan die interkristalline Korrosion. Titanstahl ist besonders widerstandsfähig gegen Stoß und Schlag und wird daher unter anderem auch zur Herstellung von Turbinen und Eisenbahnrädern eingesetzt. Durch Zusatz von Titan erreicht man bei pulvermetallurgisch hergestellten Dauermagneten hohe Koerzitivkraft¹ und Remanenz² (Knittel 1997).

Neben dem Einsatz als Metall und als Legierungselement kommt Titan vor allem in Form von Titandioxid zum Einsatz. Titandioxid wird in großen Mengen als nicht toxisches Pigment in Farben und Lacken, Papier und Kunststoffen eingesetzt.

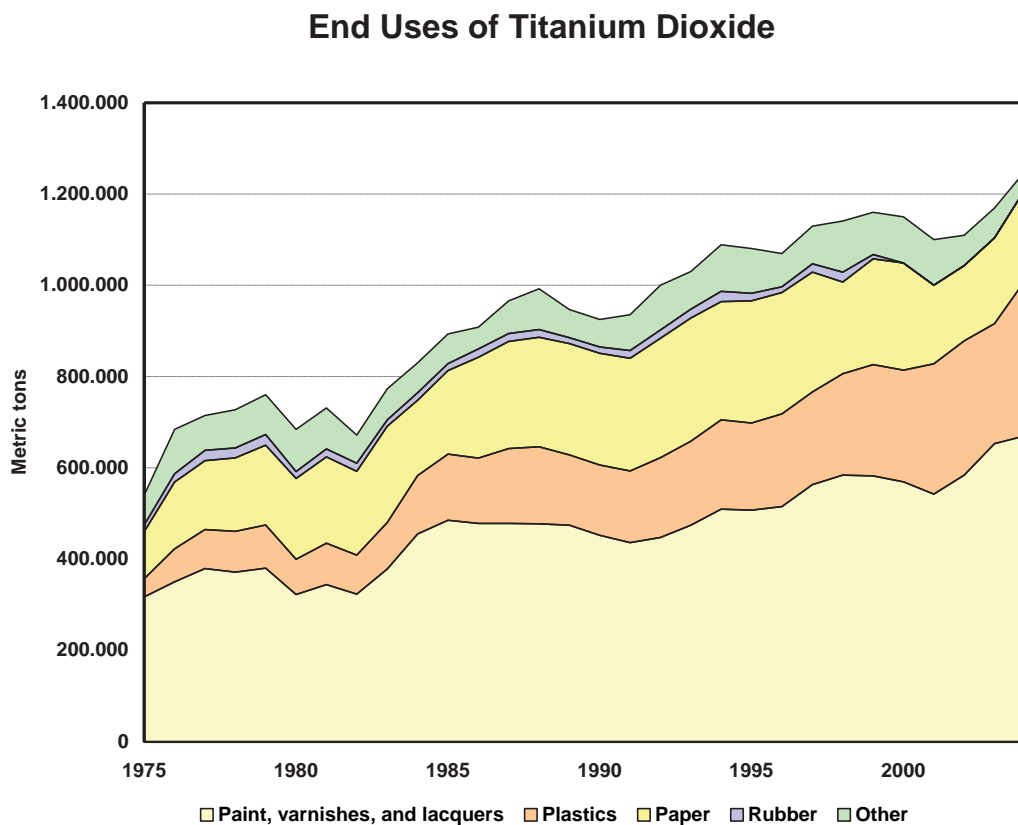
¹ magnetische Feldstärke, die notwendig ist, um eine ferromagnetische Substanz vollständig zu entmagnetisieren

² Restmagnetisierung nach Entfernen eines extern aufgetragenen magnetischen Feldes

Quantitative Angaben zu den Anwendungen

Nur rund 4-5 % des Titangehalts der geförderten Titanrohstoffe wird in metallischer Form eingesetzt. Der größte Teil der Titanminerale wird zu Titandioxid verarbeitet. Globale Daten zur Verwendung von Titandioxid sind nicht verfügbar, lediglich für die Vereinigten Staaten sind Daten erhältlich. Es kann davon ausgegangen werden, dass diese Daten hinsichtlich ihrer Verteilung auf verschiedene Einsatzfelder repräsentativ für die weltweite Verwendung von Titandioxid sind. Die größten Mengen an Titandioxid werden als weißes Pigment in Farben und Lacken eingesetzt, gefolgt von Kunststoffen und Papier. Andere Verwendungen sind demgegenüber nachrangig (vgl. Abb. VIII-1).

Abb. VIII-1: Entwicklung der Verwendung von Titandioxid in den Vereinigten Staaten im Zeitraum 1975-2005

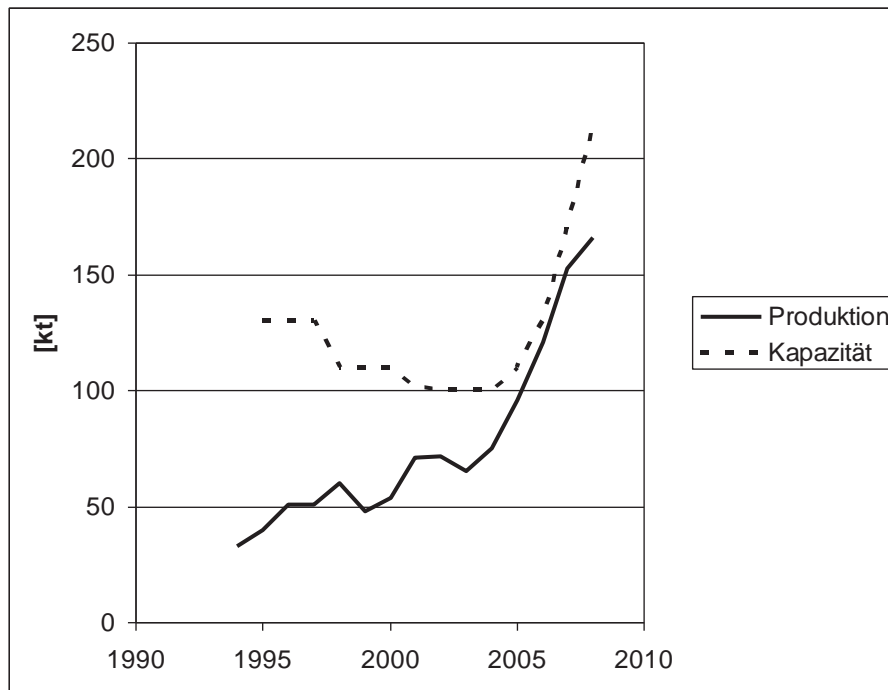


Quelle: USGS (2008a)

Die weltweite Produktion von Titanschwamm, dem ersten Zwischenprodukt bei der Herstellung von primärem Titanmetall, ist in den letzten Jahren deutlich gestiegen (Abb. VIII-2). Aufgrund unvollständiger Angaben muss jedoch von möglicherweise erheblichen Fehlern bei der Produktionsmenge ausgegangen werden. Auffallend ist insbesondere die erhebliche Differenz zwischen Produktionskapazität und Produktionsmengen, die über viele Jahre beobachtet werden konnte. Aufgrund der geringen An-

zahl von Produzenten einerseits und der hohen Relevanz militärischer Anwendungen andererseits kann davon ausgegangen werden, dass ein erhebliches Interesse besteht, die genauen Produktionsmengen geheim zu halten.

Abb. VIII-2: Entwicklung der weltweiten Produktionsmenge und Produktionskapazität von Titanschwamm im Zeitraum 1993-2008. Produktionsmenge ohne Vereinigte Staaten



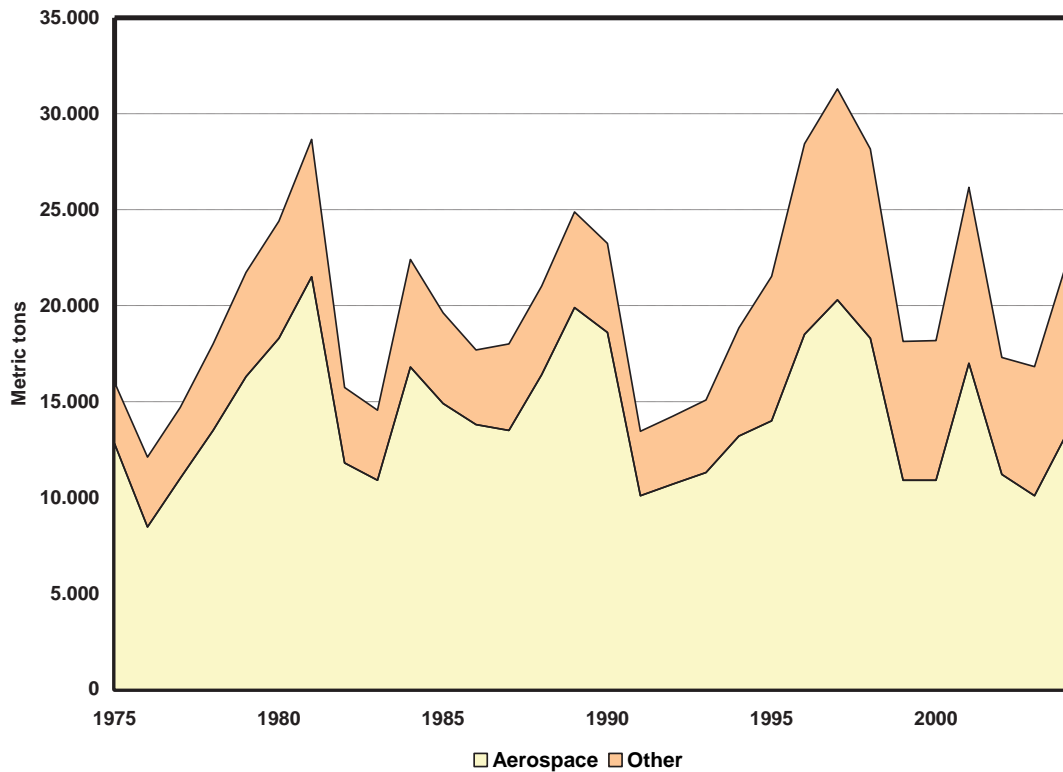
Quelle: Gambogi (1996-2009)

Die Produktionsmenge von Titanschwamm ist in der Gemeinschaft Unabhängiger Staaten (GUS) nach 1990 deutlich zurückgegangen. Wurden 1991 noch 95.500 t Titanschwamm in den GUS-Ländern hergestellt, waren es 1994 nur noch 20.000 t. Bis 1999 ist die Produktion wieder auf 31.700 t gestiegen. Heute sind die GUS-Länder wieder die dominierenden Produzenten von Titanschwamm. Wesentliche Ursache der starken Schwankungen in den GUS-Ländern dürfte der weitgehende Zusammenbruch der Rüstungsindustrie, und damit des Hauptabnehmers gewesen sein.

Quantitative Angaben zur Verwendung von Titan sind nur für die Vereinigten Staaten erhältlich (vgl. Abb. VIII-3). In den Vereinigten Staaten wird Titan (Angaben beziehen sich auf die Menge Titanschwamm) überwiegend in der Luftfahrt eingesetzt. Genauere Aufschlüsselungen sind nicht verfügbar – auch nicht zur quantitativen Differenzierung der sonstigen Verwendung.

Abb. VIII-3: Entwicklung der Verwendung von Titanschwamm in den Vereinigten Staaten im Zeitraum 1975-2005

End Uses of Titanium Sponge Metal



Quelle: USGS (2008)

Auch in absehbarer Zukunft wird der Titanverbrauch durch die Titandioxidproduktion bestimmt werden. Beim Verbrauch von Titandioxid wird von einer dreiprozentigen jährlichen Steigerung des Verbrauchs ausgegangen (Gambogi 2009a).

Es wird jedoch aufgrund starker Nachfrage aus der Luftfahrt-, Rüstungs- und sonstigen Industrien auch für die Titanschwammproduktion mit einer steigenden Nachfrage und Produktion gerechnet. Für das Jahr 2015 wird von einer Produktionskapazität für Titanschwamm von 350.000 t/a ausgegangen (Gambogi 2009a), was ausgehend von einer Kapazität von 213.000 t/a im Jahr 2008 einer durchschnittlichen jährlichen Wachstumsrate von 6,5 % entspricht.

VIII.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

VIII.2.1. Abbau

Titanerze werden sowohl aus primären magmatischen Lagerstätten (z.B. in Kanada, Vereinigte Staaten, Finnland und Norwegen), als auch aus sekundären Lagerstätten wie Seifen gewonnen.

Die Gewinnung der Titanminerale erfolgt im Tagebau (Gambogi 2009a). Der Aufwand für den Abbau hängt im starken Maße vom Lagerstättentyp ab. Es kommen beim Abbau je nach Lagerstättentyp Schwimmbagger oder herkömmliche Trockenabbauemethoden zum Einsatz. Genaue Verbrauchs- und Emissionsdaten zur Gewinnung von Titanerzen sind nicht verfügbar.

Zur Produktion von Titan werden unterschiedliche Mineralien aus unterschiedlichen Erztypen genutzt. Die wichtigsten Mineralien sind in diesem Zusammenhang Ilmenit (FeTiO_3), Anatas (TiO_2) und Rutil (TiO_2) (Gambogi 2009b, Pohl 2005). Perovskit (CaTiO_3) Lagerstätten sind derzeit ohne Bedeutung für die Titanproduktion, können jedoch unter Umständen langfristig wirtschaftliche Bedeutung gewinnen (Sibum et al. 1999, Pohl 2005, Knittel 1997). Derzeit ist die Nutzung dieser primären Lagerstätten gegenüber den einfacher abzubauenen Seifenlagerstätten nicht lohnend.

Die Weltförderung von Ilmenit als dem mengenmäßig bedeutendsten Titanmineral lag im Jahr 2008 bei 5,64 Mt (Reserven von ca. 1.400 Mt), die Weltförderung von Rutil lag im Jahr 2008 bei 0,608 Mt (Reserven von 45 Mt). Die Ressourcen für Anatas-, Ilmenit- und Rutil-Erze werden zusammen auf über 2.000 Mt geschätzt (Gambogi 2009b). Bezogen auf die Reserven an Ilmenit und Rutil ergibt sich eine statische Reichweite von über 200 Jahren. Damit kann die Verfügbarkeit von Titanrohstoffen als langfristig gesichert angesehen werden.

Tab VIII-1: Mineralien mit bedeutender Nutzung für die Titangewinnung, k. A.: keine Angabe

Mineralien	Formel	Weltförderung 2008 [Mt]	Titangehalt (%)
Ilmenit	FeTiO_3	5,64	31,5
Anatas	TiO_2	0,608	60,0
Rutil	TiO_2	k. A.	60,0
Perovskit	CaTiO_3	k. A.	35,0

Der Titangehalt der für die Titangewinnung genutzten Erze streut aufgrund von häufigen Verwachsungen mit anderen Mineralen stark (Pohl 2005). In sekundären Lagerstätten werden Ilmenitkonzentrationen bis 70 % erreicht. Die Bauwürdigkeitsgrenze streut für die verschiedenen Mineralien, für Ilmenit in Seifen und anderen Lockergesteinen liegt sie jedoch bei nur 1 %, für Rutil bei 0,1 % (Pohl 2005).

Es ist zu beachten, dass die Bauwürdigkeit von Seifen aufgrund der einfachen Aufbereitung und der Möglichkeit, vergesellschaftete Schwerminerale wie Zirkon zu gewinnen, unterhalb der durchschnittlichen Titankonzentration der Erdkruste (4.200 ppm) liegt (Pohl 2005). Die Qualität der Konzentrate aus solchen Seifenlagerstätten ist aufgrund der mineralogischen Zusammensetzung derjenigen der Konzentrate anderer Lagerstätten daher überlegen (Pohl 2005).

Umweltbelastungen und Materialverluste

Bei Seifenlagerstätten werden aufgrund des geringen Gehaltes an Titanmineralien sehr große Extraktionsmengen durchgesetzt. Hierbei ist von einem erheblichen Landschafts- und Flächenverbrauch durch die Tagebaue auszugehen.

Auch der Abbau von Titanmineralien in primären Lagerstätten ist mit relevanten Umwelteingriffen verbunden. In Tellnes (Norwegen) liegt eine der größten Ilmenitlagerstätten. Der Abbau erfolgt im Tagebau mit Bohr- und Sprengverfahren. Für 0,58 Mt Ilmenitkonzentrat, entsprechend 0,258 Mt Titan, werden in dieser Mine ca. 2 Mt Erz und 1,6 Mt Nebengestein abgebaut (Malz 2008). Derartige große Abbaumengen bewirken starke landschaftliche Eingriffe. Die Tiefe des Tagebaus in Tellnes beispielsweise hat heute ca. 150 m erreicht, geplant sind bis zu 400 m (Malz 2008).

Tab. VIII-2: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Titangewinnung

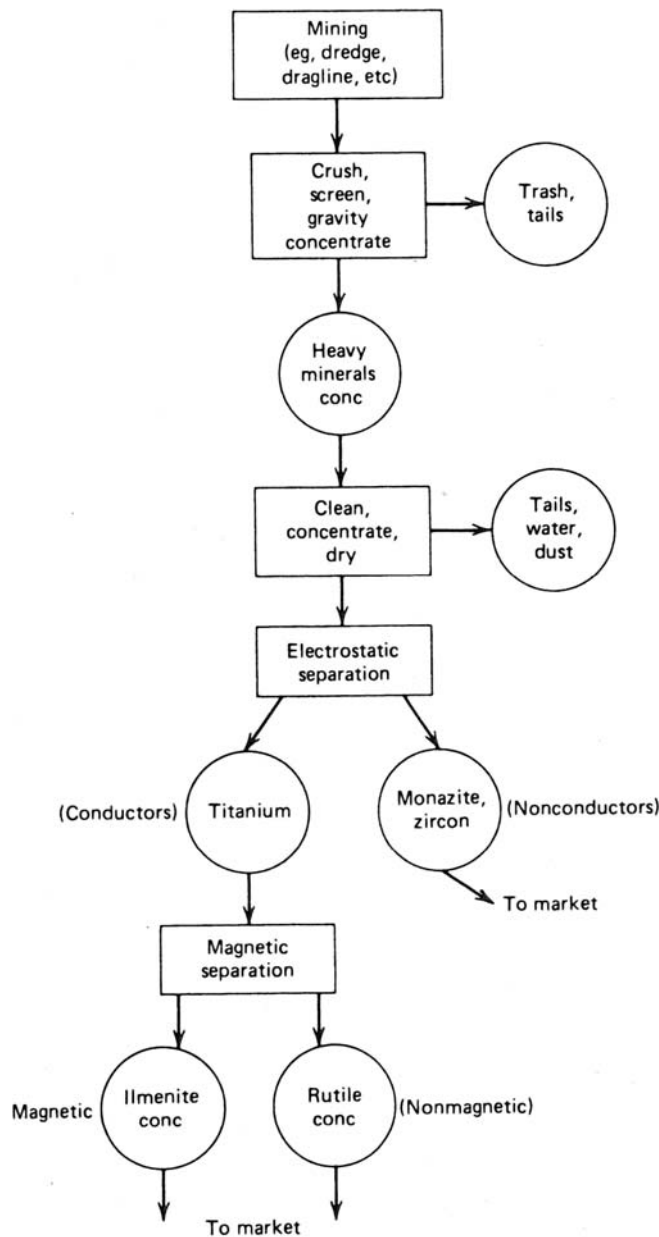
Erztypen (spezifiziert durch Minerale)	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste
Ilmenit-Erze	Landschaftsveränderungen durch Flächeninanspruchnahme (Extraktion, Abfälle), Grundwasserabsenkung Sprenggase	Aufbereitungsverluste
Rutil-Erze	Landschaftsveränderungen durch Flächeninanspruchnahme (Extraktion, Abfälle), Störung von Oberflächengewässern	Aufbereitungsverluste
Seifen	Landschaftsveränderungen durch Flächeninanspruchnahme (Extraktion, Abfälle)	nicht bekannt

VIII.2.2. Aufbereitung

Rohstoffaufbereitung

Die Titanrohstoffe, häufig Sande, durchlaufen einen mehrstufigen Aufbereitungsprozess, bei dem die Rohstoffe gereinigt und Nebenprodukte abgetrennt werden. Dabei kommen unterschiedliche Separationsverfahren wie Dichtesortierung, Magnetsortierung und Elektrosortierung zum Einsatz (Abb. VIII-4) (Gambogi 2009a).

Abb. VIII-4: Aufbereitung von Titansanden



Quelle: Knittel (1997)

Andere Titanrohstoffe werden gebrochen und gemahlen, bevor sie durch Dichtentrennung, Magnetscheidung und eventuell anschließender Flotation aufbereitet werden. Das Erzkonzentrat kann dann durch eine Wäsche mit Säure von Phosphor, Schwefel sowie eventuelle Ölrückstände aus der Flotation befreit werden. In einer weiteren Flotation können Sulfide abgetrennt werden. Das Ilmenitkonzentrat wird in Drehrohröfen bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 3,5 % getrocknet (Malz 2008).

Nach der Rohstoffaufbereitung enthalten typische Titan-Mineral-Konzentrate ca. 45-70 % Titandioxid bei Ilmenit Rohstoffen und bis über 96 % Titandioxid bei Rutil-Rohstoffen (Knittel 1997).

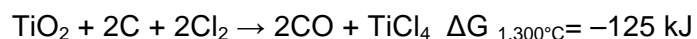
Ein wichtiges Nebenprodukt der Förderung von Titansanden sind Zirkonium-Rohstoffe (Monazit und Zirkon).

Herstellung von Titan-tetrachlorid

Titan gehört zu den nur schwer gewinnbaren Metallen. Das liegt insbesondere an seinem hohen Schmelzpunkt, seiner Reaktionsfreudigkeit und der hohen thermodynamischen Stabilität von Titandioxid (Nagesh et al. 2008). Daher kann Titan bisher wirtschaftlich nicht direkt aus den Erzen reduziert werden, sondern nur über eine mehrstufige technische Gewinnung. Ausgangsstoff für die beiden technisch umgesetzten Verfahren, Kroll-Verfahren und Hunter-Verfahren, ist Titan(IV)-chlorid (TiCl_4) (Sibum et al. 1999).

Titan(IV)-chlorid wird durch Chlorierung von Titandioxid bei Anwesenheit von Koks hergestellt. Die festen Rohstoffe Titandioxid und Koks werden brikkettiert und in einem Fließbettreaktor bei 925-1.010 °C in einem kontinuierlichen verfahren chloriert (Knittel 1997, Kiefer 1971).

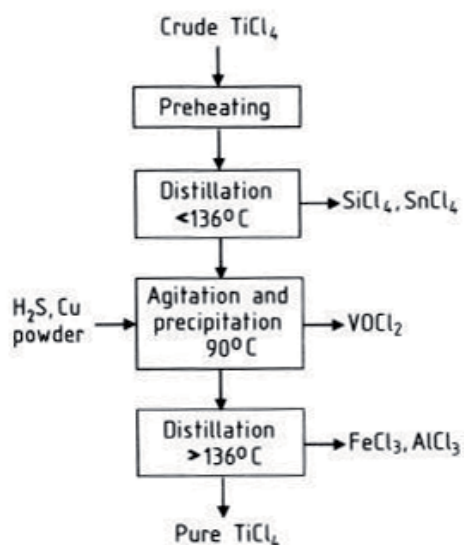
Die Reaktion folgt der folgenden Reaktionsgleichung:



Chlor wird bei der Chlorierung im Überschuss eingesetzt (Kiefer 1971), das flüchtige Titan(IV)-chlorid wird zusammen mit anderen Chloriden gesammelt und durch doppelte Destillation gereinigt. Überschüssiges Chlor wird dabei zurückgeführt.

Vanadium Oxychlorid (VOCl_3), das als Verunreinigung auftritt und einen ähnlichen Siedepunkt wie Titan(IV)-chlorid hat, wird durch Komplexbildung mit Mineralöl, Reduktion mit Schwefelsäure oder Komplexbildung mit Kupfer entfernt (Knittel 1997) (Abb. VIII-5).

Abb. VIII-5: Herstellung von reinem TiCl_4



Quelle: Sibus et al. (1999)

Umweltbelastungen und Materialverluste

Bei der Rohstoffaufbereitung können insbesondere Wasserbelastungen durch Flotationschemikalien, Säuren und mineralische Schwebstoffe auftreten.

Bei der Herstellung des Titantetrachlorids können insbesondere Umweltbelastungen der Luft durch eine mögliche Freisetzung von Chlorgas sowie von Wasser durch Schwefelsäure kommen. Eine Freisetzung von Chlorgas ist jedoch nur im Störfall zu erwarten. Daneben ist der Prozess der Chlorierung mit einem erheblichen Energieverbrauch verbunden.

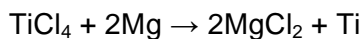
Tab. VIII-3: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Aufbereitung von Titanerzen

Rohstoff	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste
Erzkonzentration	Wasser, durch Säuren und Flotationsmittel Rückstände aus der Aufbereitung	Verluste durch unvollständige Ausbringung, schwankend, ca. 5 %
Erzeugung von TiCl_4	Luft, Cl, CO_2	nicht bekannt
Erzeugung von reinem TiCl_4	Luft, Cl Wasser, durch H_2SO_4	nicht bekannt

VIII.2.3. Verarbeitung

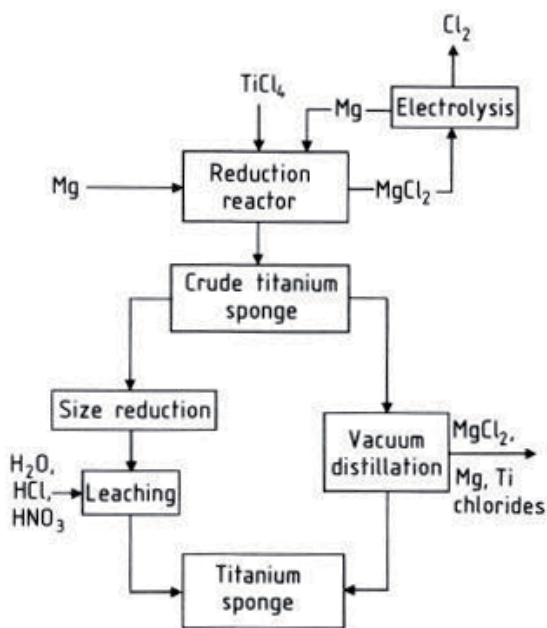
Die Verarbeitung des Titan(IV)-chlorids zu Titan umfasst die Schritte Reduktion, Raffination und Umschmelzen. Zuerst erfolgt die Reduktion des Titan(IV)-chlorids zu Titan, entweder im Hunter-Verfahren mit Natrium oder im heute dominierenden Kroll-Verfahren mit Magnesium. Die beiden Verfahren unterscheiden sich hinsichtlich Kosten, Energieverbrauch und Produktqualität nicht wesentlich.

Im Kroll-Verfahren wird das Titan(IV)-chlorid durch Magnesium gemäß der folgenden Formel reduziert:



Die Herstellung von Titan im Kroll-Verfahren folgt dabei dem folgenden Schema (Abb. VIII-6).

Abb. VIII-6: Kroll-Verfahren



Quelle: Sibum et al. (1999)

Für die Herstellung von 1 kg Titanschwamm werden theoretisch 3,96 kg Titan(IV)-chlorid und 1,015 kg Magnesium benötigt. In der Praxis reagieren jedoch nur ca. 65-70 % des Magnesiums, der Rest verbleibt im Schwamm. Magnesium wird daher im Überschuss eingesetzt.

Zur Herstellung des Titans werden in einem Reaktor aus Eisen bzw. rostfreiem Edelstahl (EC 2001) Magnesium-Barren eingesetzt. Der mit Zu- und Ableitungsrohren versehene Reaktor wird dann dicht verschweißt und in einen Ofen eingesetzt. Vor dem

Aufheizen wird die Atmosphäre im Reaktor durch ein Schutzgas aus Argon oder Helium ersetzt. Nach dem Aufschmelzen des Magnesiums wird flüssiges Titan(IV)-chlorid bei etwa 850 °C dosiert zugesetzt. Nach Beendigung der Titan(IV)-chlorid-Zugabe wird der Reaktor noch für etwa eine Stunde auf ca. 920 °C aufgeheizt um eine vollständige Umsetzung der Reaktion sicherzustellen. Das entstehende Magnesiumchlorid (MgCl_2) wird regelmäßig am Reaktorboden abgelassen. Nach dem vollständigen Erkalten des Reaktionsbehälters wird dieser aufgeschnitten.

Da im Titanschwamm noch Magnesium und Magnesiumchlorid enthalten sind (Magnesium ist mit ca. 10 % Überschuss zugegen), wird er heute in aller Regel destillativ gereinigt. Bei der hierfür eingesetzten Vakuumdestillation wird bei hohem Vakuum und absoluter Trockenheit bei einer Temperatur von ca. 900 °C über ca. 36 Stunden das verbliebene Magnesium und Magnesiumchlorid abdestilliert. Das Titan wird anschließend aus dem Reaktor herausgebrochen oder herausgespant (Abb. VIII-8) (Kiefer 1971). Die Reinheit des Titanschwamms ist in aller Regel für eine technische Verwendung ausreichend.

Alternativ zur Vakuumdestillation kann auch eine halbkontinuierliche Reinigung der Titanspäne in einem Edelgasstrom erfolgen (Kiefer 1971). Daneben gibt es auch die Möglichkeit zur Reinigung mit Salz- oder Salpetersäure. Bei der Laugung mit Säuren geht das noch im Titan vorhandene Magnesium verloren, wohingegen der größte Teil des Magnesiums in der Vakuumdestillation zurückgewonnen werden kann.

Der Energieverbrauch der Titanschwammherstellung und Vakuumdestillation beträgt zusammen 30 kWh/kg Titanschwamm, wobei ca. 75-85 % des Titanschwamms zur Titanherstellung genutzt werden kann. Die Gesamtausbeute an Titan liegt bei ca. 98 % (Sibum et al. 1999).

Das bei der Reduktion des Titan(IV)-chlorids anfallende Magnesiumchlorid wird elektrolytisch zu Magnesium und Chlor reduziert. Das Chlor kann wieder zur Herstellung von Titan(IV)-chlorid genutzt werden. Das Mg wird ebenfalls wiedergewonnen und dient erneut der Reduktion von Titan(IV)-chlorid. Die wesentlichen Hilfsstoffe können so im Kreislauf geführt werden. Der Energieverbrauch hierfür ist jedoch beträchtlich.

Herstellung von Ferrotitan

Ferrotitan wird in Stahllegierungen eingesetzt um die Zugfestigkeit und Zähigkeit zu erhöhen. In rostfreiem Edelstahl wird Ferrotitan eingesetzt um Schwefel aus der Schmelze zu entfernen.

Ferrotitan wird aus titanhaltigen Mineralien wie etwa Ilmenit und aus Titanschrott hergestellt. Die Herstellung von Ferrotitan erfolgt in metallothermischen Prozessen. Carbothermische Prozesse erzeugen Produkte mit zu hohem Kohlenstoffgehalt für die Verwendung in der Stahlindustrie.

Aufgrund einer besseren Verfügbarkeit von Titanschrotten erfolgt die Herstellung von Ferrotitan zunehmend aus Schrotten. Bei der Herstellung aus Schrotten werden Titanschrotte und Eisen- bzw. Stahlschrotte elektrisch induktiv erschmolzen (EC 2009).

Umschmelzen von Titan

Der Titanschwamm wird durch Umschmelzen in kompakte Vorprodukte (Ingots) überführt. Hierzu werden Vakuum-Lichtbogenöfen eingesetzt. Der Titanschwamm wird zunächst hydraulisch zu Blöcken verpresst und zu großen Elektroden verschweißt. Hierbei können auch Schrotte eingesetzt werden (Sibum et al. 1999). Danach wird die Elektrode unter Vakuum geschmolzen. Als Ergebnis des Umschmelzens entstehen Blöcke mit bis zu 10 t Gewicht für die Weiterverarbeitung.

Neben der Möglichkeit Titanschwamm im Vakuum-Lichtbogenofen umzuschmelzen, kann Titanschwamm oder Titanschrott direkt, z.B. in Induktionsöfen, eingeschmolzen werden (Tsykulenko 2007a).

Der Energieverbrauch der verschiedenen Umschmelzverfahren unterscheidet sich stark. Beim Umschmelzen unter Vakuum im Lichtbogen ist der Energieverbrauch mit ca. 1 kWh/kg Titan am geringsten. Mit ca. 4 kWh/kg Titan ist der Energieverbrauch beim Umschmelzen im Induktionsofen am höchsten (Tsykulenko 2007b). Typisch beim Umschmelzen ist ein Energieverbrauch von ca. 1 kWh/kg Titan (Sibum et al. 1999).

Problematisch beim Umschmelzen von Titan ist, dass es bei hohen Temperaturen, d. h. nicht nur im geschmolzenen Zustand, mit allen Feuerfest-Werkstoffen einschließlich oxidischer Werkstoffe reagiert. Titan muss bei hohen Temperaturen daher unter Vakuum oder Schutzgas behandelt werden (Tsykulenko 2007a).

Tab. VIII-4: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Verarbeitung von Titan

Halbzeug	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste	Bemerkungen
Titan(-schwamm) nach Vakuumdestillation	nicht bekannt	nicht bekannt	sehr hoher Energieverbrauch
Titan(-schwamm) nach Laugung	nicht bekannt	Mg, ca. 25-30 %	heute nicht mehr gebräuchlich

VIII.2.4. Produktion von Titanprodukten

Aus Titan werden mit verschiedenen Verfahren Vorprodukte bzw. Produkte hergestellt. Aus den Ingots können durch Warmwalzen und Schmieden Vorprodukte (Bleche, Drähte) und Produkte hergestellt werden.

Durch Warmformung werden Schmiedeteile und dickere Bleche hergestellt, durch Kaltformung Drähte, dünne Bleche und Folien. Titan muss insbesondere für höhere Festigkeiten nach der Umformung zur Entspannung wärmebehandelt werden.

Nach einer warmen Umformung müssen die Titanprodukte gebeizt werden, um oberflächliche Oxydschichten zu entfernen, die bei einer weiteren Verarbeitung stören würden. Hierbei werden 20- bis 40-prozentige Salpetersäure (HNO_3), ein- bis dreiprozentige Flußsäure (HF) oder Natriumhydroxid-Salzbäder mit Zusatz von Natriumnitrat oder Borax bei Temperaturen von 450-510 °C eingesetzt.

Bei der Bearbeitung von Vorprodukten aus Titan kommen spanende und nicht spanende Verfahren zum Einsatz.

Titan kann tiefgezogen werden. Beim Pressen und Stanzen verhält sich Titan ähnlich wie Stahl. Um Brüche zu vermeiden müssen die Biegeradien groß und die Verformungsgeschwindigkeit gering sein (Sibum et al. 1999)

Mit Niob legiertes Titan mit zweiphasiger Mikrostruktur kann auch superplastisch geformt werden. Hierbei sind plastische Verformung mit Längenänderungen bis zu 1.000 % möglich.

Beim Fügen kann Schutzgasschweißen angewendet werden. Lötverbindungen sind nur möglich, wenn zuvor eine lötbare Beschichtung aufgebracht wurde. Löten sollte unter Vakuum oder Schutzgas erfolgen, um ein Eindiffundieren atmosphärischer Gase in das Metall zu verhindern. Auch Klebeverbindungen sind möglich.

Umweltbelastung und Materialverluste

Bei der Verarbeitung von Titan kommt es verfahrensabhängig zu Materialverlusten. Größere Verluste treten vor allem bei spanenden Verfahren auf. Bei diesen Verfahren ist aufgrund der großen Zerspanungsarbeit auch von einem besonders hohen Energieverbrauch auszugehen. Daneben besteht die Gefahr, dass bei zu hohen Schnitt-/Spangeschwindigkeiten die entstehenden Späne oxidieren und nicht mehr recycelt werden könnten.

Bei anderen Verfahren sind die Materialverluste in der Regel geringer.

Grundsätzlich hängen die Materialverluste vom jeweiligen Produkt ab und können nicht pauschal angegeben werden. Reste (Stanzreste, Späne etc.) können jedoch in aller Regel gut recycelt werden.

Tab. VIII-5: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Produktion von Titanprodukten

Bearbeitung	Produkt	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste
Warmumformung	Schmiedeteile	nicht bekannt	
	Bleche	nicht bekannt	Enden und Ränder, Mengen unbekannt
	Wärmebehandlung	nicht bekannt	
Kaltumformung	Bleche, Drähte, Folien	nicht bekannt	Enden und Ränder, Mengen unbekannt
Spanende Bearbeitung		Wasserbelastung durch Kühlschmiermittel	Späne, wechselnde Mengen, können oxydieren
Fügen	Schweißkonstruktionen	nicht bekannt	nicht bekannt

VIII.2.5. Nutzung

Titan ist bei den üblichen Einsatzbedingungen sehr stabil und zeigt dort keine relevanten Verluste. Die Lebensdauer der meisten Titanprodukte, insbesondere beim Einsatz in Luftfahrzeugen, ist relativ lang und kann 30 oder mehr Jahre erreichen.

Umweltbelastungen in der Nutzungsphase der Produkte sind nicht durch Titan bedingt (sondern durch die generelle Anwendung der Produkte wie z.B. Luftfahrzeuge).

VIII.2.6. Recycling

Titan kann einfach rezykliert werden, solange es in metallischer Form vorliegt. Titanschrotte können beim Umschmelzen anstelle von Titanschwamm eingesetzt werden.

Recycling von Titan ist lange etabliert. Sekundärtitan macht einen beträchtlichen Teil an der gesamten Titanproduktion aus. In den Vereinigten Staaten wurden im Jahr 2007 33.700 t Titanschwamm und 23.800 t Titanschrott eingesetzt (USGS 2008b); der Schrottanteil am gesamten Input der Titanproduktion betrug damit 41 %.

Umweltbelastung und Materialverluste

Das Recycling von Titan ist mit einem erheblichen Energieverbrauch verbunden.

Tab. VIII-6: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste beim Recycling von Titan

Rezyklierter Stoffstrom	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste	Bemerkungen
Neuschrott	nicht bekannt	nur geringe Verluste	hoher Energieverbrauch
Altschrott	nicht bekannt	nur geringe Verluste	hoher Energieverbrauch
Titan als Legierungselement	nicht bekannt		hoher Energieverbrauch

VIII.2.7. Titan in die Deponien

Das metallische Titan wird überwiegend recycelt, nur geringe Mengen davon gelangen in die Deponien. Die genauen Mengenströme sind jedoch nicht bekannt. Titan wird von Flusssäure und heißen Säuren angegriffen. Unter den Bedingungen einer Deponie ist es weitgehend inert. Umweltbelastungen sind nicht bekannt.

Titandioxid kann mit einer Reihe von Stoffen in die Deponien eingetragen werden, es ist jedoch inert und stellt keine Umweltgefährdung dar. Die jährlichen Frachten, die in die Deponien gelangen, sind unbekannt, können jedoch beträchtlich sein.

VIII.2.8. Titan in die Umwelt und andere Senken

Für metallisches Titan überwiegt die nicht-dissipative Verwendung. Der größte Teil des Titans wird wiederverwendet. Aufgrund schlechter Datenlage ist eine Abschätzung für die jährlich freigesetzten Mengen Titan nicht möglich. Unabhängig davon gilt Titan als nichttoxisch und als nicht essenzielles Spurenelement. Die Freisetzung von Titan ist daher unkritisch.

Titandioxid kommt in der Natur in zahlreichen Gesteinen und Böden vor. Der umfangreiche Einsatz von Titandioxid hat zur Folge, dass vermutlich beachtliche Mengen freigesetzt werden und in die Umwelt gelangen. Trotzdem ist eine Umweltgefährdung durch die Freisetzung von Titandioxid unwahrscheinlich.

VIII.3. Fazit

VIII.3.1. Verbesserungspotential

Der größte Teil des Titans wird als Farbpigment in Form von Titandioxid eingesetzt. Dementsprechend ist auch ein Großteil der Umweltbelastung bei der Gewinnung und Aufbereitung von Titanerzen mit der Herstellung von Titandioxid verknüpft und nur ein kleiner Teil (ca. 5 %) mit der Herstellung von metallischem Titan.

Schwerpunkt dieser Untersuchung ist metallisches Titan, daher wurde keine detaillierte Untersuchung hinsichtlich von Verbesserungspotentialen im Lebenszyklus von Titandioxid durchgeführt. Offensichtlich wird Titandioxid jedoch in vielen Produkten wie Anstrichen oder Lacken dissipativ eingesetzt, was die Wiedergewinnung stark oder ganz eingeschränkt. Das bedeutet, dass die in diesen Verwendungen eingesetzte Titanmenge stetig neu aus dem Bergbau gewonnen und anschließend raffiniert werden muss.

Die Gewinnung von Titanerzen bedingt teils eine erhebliche Zerstörung der Landschaft, insbesondere bei Seifenlagerstätten. Die pro Tonne Titan aufgewendeten Materialmengen sind erheblich, was durch einen mittelgroßen TMR dokumentiert ist (ca. 100 t/t Titan).

Bei metallischem Titan gibt es aufgrund der sehr aufwendigen und teuren Herstellung (Tsykulenko 2007c) zahlreiche Bemühungen, die Herstellung effizienter und kostengünstiger zu gestalten. Eine direkte Elektrolyse von Titandioxid hat den Nachteil einer geringen Effizienz und sehr langer Elektrolysezeiten. Sie ist daher keine vorteilhafte Alternative zu den bisherigen Verfahren (Jiao 2006). Eine Alternative könnte die Elektrolyse von Titanoxid zusammen mit Titancarbid in Natriumchlorid-Kaliumchlorid sein. Titanoxid und Titancarbid lassen sich durch Reduktion von Titandioxid bei Temperaturen von 1.400 °C und Normaldruck oder bei 1.000 °C und Vakuum erzeugen. Dieses Verfahren soll deutlich kostengünstiger als das Kroll-Verfahren sein und Produktionskosten etwa auf dem Niveau von Aluminium bei gleichzeitig geringerem Energieverbrauch in der Elektrolyse ermöglichen (Jiao 2006, Tsykulenko 2007c). Bisher erfolgte jedoch noch keine technische Umsetzung dieses Verfahrens.

Auch die calciothermische Reduktion (Reduktion durch Calcium) von Titandioxid wird diskutiert (Jacob / Gupta 2009). Eine kommerzielle Umsetzung soll in Japan erfolgen (Nagesh et al. 2008). Es wird jedoch davon ausgegangen, dass dieser Prozess das bisher dominierende Kroll-Verfahren nicht kurzfristig ablösen kann, da zunächst längere Studien und Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden müssen (Suzuki 2007).

Entwicklungsversuche in den Vereinigten Staaten während der Siebzigerjahre und Achtzigerjahre des 20. Jahrhunderts zur elektrolytischen Erzeugung von Titan aus Titan(IV)-chlorid waren nicht erfolgreich; eine Umsetzung im industriellen Maßstab ist nie erfolgt (Nagesh et al. 2008).

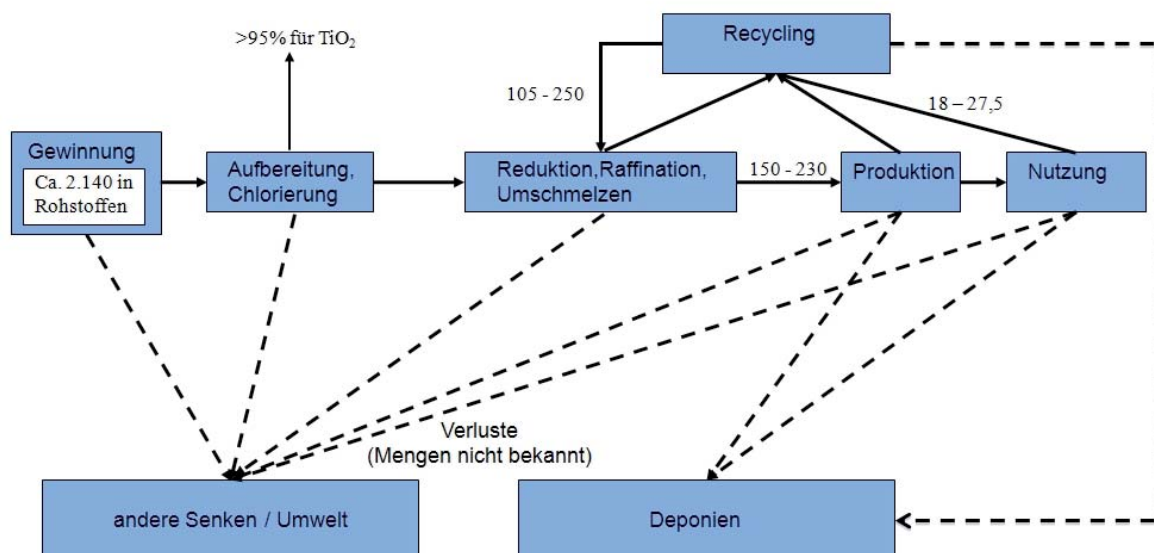
Im Cambridge Prozess erfolgt eine "electro de-oxygenation" von Titandioxid in geschmolzenem Calciumchlorid. Der Prozess wird derzeit in einer Pilotanlage an der Universität Berkeley, Kalifornien, Vereinigte Staaten, mit einer Tagesproduktion von 22 kg Titan eingesetzt (Nagesh et al. 2008, Tsykulenko 2007c).

Der Armstrong-Prozess basiert auf dem Hunter-Prozess (Reduktion von Titan(IV)-chlorid durch Natrium), erfolgt jedoch kontinuierlich. Im Gegensatz zum Hunter-Prozess (und Kroll-Prozess) wird kein Titanschwamm, sondern Titanpulver hergestellt. Eine 300 t/a-Anlage soll in den Vereinigten Staaten mit diesem Prozess kommerziell betrieben werden. Ökonomische oder ökologische Kennzahlen sind jedoch nicht verfügbar.

Daneben werden weltweit weitere alternative Prozesse zur Titanherstellung untersucht (Nagesh et al. 2008, Froes et al. 2006). Diese Verfahren sind jedoch noch in einem frühen Stadium und in aller Regel nur schlecht beschrieben. Eine Einschätzung der Umsetzbarkeit und des mit ihnen verbundenen Verbesserungspotenzials sind daher hier nicht möglich.

Es wird davon ausgegangen, dass innerhalb der nächsten fünf Jahre eines der genannten Verfahren zur kostengünstigeren Produktion von Titan industriell umgesetzt wird (Gambogi 2009a).

Abb. VIII-9: Jährliche weltweite Titanmetall-Flüsse bei der Gewinnung und Nutzung von Titan. Angaben in tausend Tonnen. Der Pfeil aus der Aufbereitung nach oben zeigt die Abtrennung des Stoffflusses Titandioxid (im Weiteren hier nicht abgebildet) vom metallischen Stofffluss (hier abgebildet) an.



VIII.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

- Die statistischen Daten zu Titan sind unvollständig, insbesondere hinsichtlich der weltweiten jährlichen Produktionsmengen. Für die Vereinigten Staaten wird beim U. S. Geological Survey die Produktion nicht berichtet.
- Da Titan intensiv in der Luftfahrt eingesetzt wird, insbesondere auch der militärischen Luftfahrt, ist davon auszugehen, dass berichtete Produktionsmengen mit erheblichen Unsicherheiten behaftet sind.
- Die Angaben zu Materialverlusten und Umweltbelastungen sind unvollständig.

VIII.4. Referenzen

- AGS [Ausschuss für Gefahrstoffe] (2009): Technische Regeln für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte TRGS 900 (Ausgabe: Januar 2006, zuletzt geändert und ergänzt: GMBI Nr. 28, 605) (02.07.2009)
- EC [European Commission] (2001): Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metal Industries. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Zusammenfassung in deutscher Übersetzung (December 2001)
- EC [European Commission] (2009): Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metal Industries. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)
- Froes, F. H. / Gungor, M. N. / Ashraf, M. (2006): Cost Affordable Titanium – An Update; *Materials Technology*, Vol. 21, Nr. 4, 206-209
- Gambogi, J. (1996-2009): Mineral Commodity Summaries: Titanium and Titanium Dioxide. U. S. Geological Survey
- Gambogi, J. (2009a): Minerals Yearbook 2007: Titanium [Advance Release]. U. S. Geological Survey
- Gambogi, J. (2009b): Mineral Commodity Summaries: Titanium Mineral Concentrates. U. S. Geological Survey; 174-175
- Jacob, K. T. / Gupta, S. (2009): Calciothermic Reduction of TiO_2 : A Diagrammatic Assessment of the Thermodynamic Limit of Deoxidation; *JOM*, Vol. 61, Nr. 5, 56-59
- Jiao, S./ Zhu, H (2006): Novel metallurgical process for titanium production
- Kiefer, R./ Jangg, G. / Ettmayer, P. (1971): Sondermetalle. Metallurgie, Herstellung, Anwendung; Wien: Springer-Verlag
- Knittel, D. (1997): Titanium and Titanium Alloys; in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23
- Malz, N. (2008): Die Ilmenit-Lagerstätte Tellnes (Norwegen); <http://www.geoberg.de/text/geology/08021101.php> (14.01.2010)
- Nagesh, C. / Ramachandran, C. S. / Subramanyam, R. B. (2008): Methods of Titanium Sponge Production; *Transactions of the Indian Institute of Metals*, Vol. 61, Nr. 5, 341-348
- Pohl, W. L. (2005): Mineralische und Energie-Rohstoffe, 5. Auflage; Stuttgart
- Sibum, H. / Güther, V. / Roidl, O. / Habashi, F. / Wolf, H. U. (1999): Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds (revised 1999); in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2009), 7th edition, electronic Version

- Suzuki, R. O. (2007): Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt; JOM, Vol. 59, Nr. 1, 68-71
- Tsykulenko, K. A. (2007a): Titanium – Problems of Production, Part 2; *Advances in Electrometallurgy*, Vol. 2, 39-47
- Tsykulenko, K. A. (2007b): Titanium – Problems of Production, Part 3; *Advances in Electrometallurgy*, Vol. 3, 34-41
- Tsykulenko, K. A. (2007c): Titanium – Problems of Production, Part 1; *Advances in Electrometallurgy*, Vol. 1, 28-34
- USGS [U. S. Geological Survey] (2008a): Titanium Dioxide Pigment Statistics (last modification: 26.11.2008)
- USGS [U. S. Geological Survey] (2008b): Titanium Sponge Statistics (last modification: 26.11.2008)

IX. Zink

Christoph Lauwigi und Christoph Dressler,
Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg

IX.1. Einleitung

IX.1.1. Relevanz

Zink weist eine hohe Umweltrelevanz auf. Zudem hat es ein hohes Potential zur Nutzung in innovativen Anwendungen (Akkumulatoren).

Zink ist als Spurenelement für Menschen, Tiere und Pflanzen essenziell. Es hat eine große technische Bedeutung aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, welche in zahlreichen Bereichen des täglichen Lebens Verwendung finden. Daneben weist es aufgrund seiner metallurgischen Besonderheiten wie dem vergleichsweise niedrigen Siedepunkt von 906 °C eine vielfältige Verwendung in der Metall verarbeitenden Industrie auf.

IX.1.2. Charakteristika

Zink ist ein bläulich-weißes, unedles und bei Zimmertemperatur sprödes Metall, das zu den Übergangsmetallen gehört. In seinen Eigenschaften ähnelt es den Erdalkalimetallen. Die Häufigkeit von Zink in der Erdkruste beträgt durchschnittlich 0,0065 % und ist damit vergleichbar häufig wie Nickel oder Kupfer. Im Gegensatz zu Kupfer kommt Zink allerdings nicht gediegen vor. Lagerstätten zur Zinkgewinnung finden sich in Kanada, Irland, Schweden, Jugoslawien, Australien, Kasachstan, Usbekistan und Kirgisistan (Graf 2005). Der TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) von Zink beträgt ca. 22 t/t Zink (Wuppertal Institut 2003).

Metallisches Zink ist ein relativ ungefährlicher Stoff. Jedoch ist Zink trotzdem mit Vorsicht zu handhaben, da es in nicht stabilisierter Form mit Wasser unter Bildung leicht entzündlicher Gase reagiert, bei Erreichen der Zündtemperatur an der Luft selbstentzündlich ist und auf Wasserorganismen stark toxisch wirkt.

IX.1.3. Anwendungsbereiche

Zink findet in der Metall verarbeitenden Industrie und der chemischen Industrie Anwendung. Wichtige Einsatzbereiche sind Korrosionsschutz (Verzinkung), als Legierungsmetall für z.B. Messing und Rotguss, Zinklegierungen und zinkhaltige Verbindungen zur Halbzeugproduktion sowie sonstige Anwendungen (Classen / Scharnhorst 2007). Daneben wird Zink aufgrund der antibakteriellen Eigenschaften seines Oxides in der Lüftungs- und Klimatechnik, in der Versorgungstechnik und bei medizinischen Behandlungen eingesetzt. Die verschiedenen Zinkprodukte werden in zahlreichen Endprodukten eingesetzt, unter anderem im Bauwesen, in Transport und Verkehr, in der Elektro- und Elektronikindustrie und im Maschinenbau. Weitere Angaben zur Verteilung des Zinks auf verschiedene Anwendungsbereiche finden sich in Kap. IX.2.4.

IX.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

IX.2.1. Abbau

Zink wird größtenteils im Untertagebau abgebaut, nur etwa 10 % der Weltzinkproduktion stammen aus dem Tagebau. Nach Krüger (2001) ist Zinkblende (ZnS) das bedeutendste Zinkmineral mit einem Zinkgehalt von ca. 67 %. Darüber hinaus ist Smithsonit (ZnCO_3 , alt: Zinkspat) mit einem Zinkgehalt von ca. 65 % von Bedeutung.

Die Zinkkonzentrationen in den Roherzen betragen zwischen 3 % und 8 %. Die Gewinnung ist überwiegend mit derjenigen anderer wirtschaftlich bedeutender Metalle (Blei, Kupfer, Silber u. a.) verbunden. So treten Zink und Blei wegen ihres ähnlichen geochemischen Verhaltens fast immer vergesellschaftet auf; der Metallgehalt an Zink, Blei und Kupfer beträgt in diesen geförderten Erzen kumuliert 5-25 %. Daneben kommen isomorphe Anteile an Eisen (bis 25 %), Mangan (bis 5 %) und Cadmium (0,1-0,4 %) sowie je nach Lage und Art der Lagerstätte weitere Spuren- und Nebenmetalle vor.

90 % des Zinks werden als Hauptprodukt gewonnen, also aus Lagerstätten, die wirtschaftlich hauptsächlich auf den Zinkabbau ausgerichtet sind (Zinkerze) (Krüger 2001); der Rest wird als Nebenprodukt aus zinkführenden Erzen gewonnen. Laut Tolcin (2009) wurden im Jahr 2009 10,9 Mt Zink gewonnen.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Beim Abbau der Zinkerze und zinkführenden Erze im Tagebau können tiefgreifende Landschaftsveränderungen auftreten. Die Tagebaugruben reichen häufig bis unterhalb des Grundwasserniveaus. Um den Abbau der Erze zu ermöglichen, muss daher der Abbaubereich kontinuierlich entwässert werden. Dies hat eine Absenkung des Grundwassers zur Folge, welche die umliegenden Landschaften und die darin beheimateten Ökosysteme beeinflusst. Im Vergleich zur Gewinnung von Zinn ist der Flächenverbrauch deutlich geringer. Eine Übersicht ausgewählter Umweltbelastungen sowohl des Abbaus und der Aufbereitung von Zinkerzen, als auch der anschließenden Gewinnung von Zink lässt sich den Umweltprofilen von Giegrich und Liebich (2008) entnehmen. Um die Vergleichbarkeit mit anderen untersuchten Metallen zu gewährleisten und einen Fokus auf zu erwartende Kernprobleme zu lenken, wird hier die Darstellung beschränkt auf den Treibhauseffekt, die Versauerung, die terrestrische Eutrophierung, den Flächenverbrauch und den kumulierten Rohstoffaufwand (KRA); für quantitative Angaben siehe Tab. IX-1.

Tab. IX-1: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei Abbaus und Aufbereitung von Zinkerzen

Prozesse	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste
Gewinnung und Aufbereitung (Durchschnittswerte nach Classen und Schamhorst (2007))	Treibhauseffekt: 426 kg CO ₂ -Äq./t Versauerung: 6,93 kg SO ₂ -Äq./t Terrestrische Eutrophierung: 1,04 kg PO ₄ -Äq./t Kumulierter Rohstoffaufwand: 11 t/t Flächenverbrauch: 0,739 m ² /t	1,6 Mt
Aufbereitung	Schwermetallstäube	

IX.2.2. Aufbereitung

Um für die weitere Verarbeitung ein geeignetes Konzentrat zu erhalten, wird Zinkerz mittels Flotationsverfahren¹ aufbereitet. Dadurch wird das taube Gestein von den zinkführenden Mineralien getrennt. Der Zinkgehalt der Konzentrate, die man durch Flotation erhält, liegt nach Krüger (2001) im Bereich von 45-60 %, nach Classen und Schamhorst (2007) bei ca. 50 %.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Auf Basis publizierter Gewinnungsraten verschiedener Abbau- und Aufbereitungsverfahren ist von Zinkverlusten in Höhe von 15 % auszugehen (Classen / Schamhorst 2007). Hochgerechnet auf die Weltproduktion entspricht dies jährlich einem Zinkverlust von 1,6 Mt.

Da es sich bei der Flotation um ein überwiegend physikalisches Trennungsverfahren handelt, entstehen durch diese Aufbereitung in der Regel nur geringe Umweltbelastungen – abgesehen von den Flotationschemikalien, möglichen Schwermetallimmissionen ins Wasser und dem erforderlichen Energieaufwand.

¹ Es handelt sich um ein physikalisches Trennungsverfahren zur Trennung feinkörniger Gemenge. Flotation findet in einer wässrigen Suspension statt, in welche Luftblasen eingebracht werden. Durch Flotationsmittel erhält man eine hydrophobe und eine hydrophile Komponente. Die hydrophoben Partikel haften an den Luftblasen und steigen nach oben auf, wo sie in Form eines Schaums vom Rest abgetrennt werden können.

Eine Aufschlüsselung der Umweltbelastungen und Materialverluste nach unterschiedlichen Erztypen bzw. Hauptmineralien war aufgrund fehlender Daten nicht möglich; die Angaben in Tab. IX-1 beziehen sich daher auf eine Abschätzung der durchschnittlichen Umweltbelastungen (ProBas 2010).

IX.2.3. Verarbeitung von Zinkerzkonzentraten und Produktion von Zinkprodukten

Im Wesentlichen können die Zinkerzkonzentrate auf zwei Arten zu Zink verarbeitet werden, nämlich mittels pyrometallurgischem und mittels hydrometallurgischem Verfahren. In beiden Verfahren wird Zinkoxid (ZnO) verarbeitet. Da jedoch das Zink in den Zinkerzkonzentraten überwiegend in Form von Zinkblende (ZnS) vorliegt (vgl. Kap. IX.1.2), werden diese vorab geröstet. Bei diesem Vorgang wird Schwefeldioxid (SO_2) emittiert, welches je nach Stand der Abgasreinigung aufgefangen und zu Schwefelsäure weiterverarbeitet wird (Nebenprodukt) oder aber unbehandelt in die Umwelt gelangt. Der Stand der Abgasreinigung entspricht allerdings in den bedeutendsten zinkproduzierenden Ländern (vgl. Kap. IX.1.2) nicht dem Stand der Technik, weswegen hier von relevanten Emissionen auszugehen ist.

Die Pyrometallurgie (Erzaufbereitung und Metallgewinnung durch Hitze, d. b. Schmelzen, Rösten, Kalzinieren, Destillieren, Seigern) wird in der Europäischen Union für einfache Zinkkonzentrate aus technischen Gründen nicht mehr verwendet und hat auch weltweit an Bedeutung verloren². Lediglich der sogenannte Imperial-Smelting-Prozess ist nach wie vor von Bedeutung aufgrund seiner Fähigkeit, komplexe Blei-Zink-Konzentrate und Sekundärstoffe derart zu verarbeiten, dass als Produkte marktfähiges Blei und Zink entstehen. Nach Graf (2005) beträgt der Anteil der pyrometallurgischen Verfahren an der weltweiten Produktion ca. 20 %.

Die Hydrometallurgie (Vorbereitung von Erzen zur Verhüttung durch kalte und warme Trennverfahren in wässrigen Lösungen) kommt bei Zinksulfiden und -oxiden sowie bei Karbonat- oder Silikatkonzentraten zum Einsatz. Ihr Anteil beträgt ca. 80 % an der weltweiten Produktion. Hierbei erfolgt die Herstellung des Metalls über die Reaktion des gerösteten oxidischen Zinkerzkonzentrates zu Zinksulfat durch Zugabe von Schwefelsäure. Auf elektrolytischem Weg wird das Zink reduziert. Das abgeschiedene Elektrolysezink hat einen wesentlich höheren Reinheitsgrad als Hütten- oder Rohzink, daher sind hier keine weiteren Raffinationsschritte notwendig.

Entsprechend den Zinkflüssen aus der Aufbereitung und dem Recycling in den Prozess Produktion beträgt der gesamte Zinkinput in die Produktion 12,8 Mt.

² Pyrometallurgische Methoden erfordern einen zusätzlichen Arbeitsschritt für die Destillation, um hochkonzentriertes Zink zu erhalten. Außerdem ist die Effizienz der Zinkextraktion vergleichsweise niedrig und der Energieaufwand höher als bei hydrometallurgischen Produktionsmethoden (Graf 2005).

Umweltbelastungen und Materialverluste

Informationen über die Umweltbelastungen hinsichtlich der Produktion von Zink sind beispielsweise in den sogenannten Umweltprofilen zu finden (ProBas 2010). Da sich die Angaben im dort dargestellten Umweltprofil auf den gesamten Lebensweg beziehen, wurde der Anteil Umweltbelastungen entlang des Lebensweges bis zur Aufbereitung der Zinkerze (inklusive) abgezogen (d. b. die Werte in Tab. IX-1 abgezogen). Die Differenzbeträge, die die Produktion von Zink beschreiben, sind in Tab. dargestellt. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen der einzelnen Metalle wird die Betrachtung der Daten auf die bereits erwähnten Größen beschränkt. Nach Krüger (2001) werden bei der Zinkelektrolyse pro Tonne Zink 2,87 t Kohlendioxid (CO₂) freigesetzt. Dieser Wert liegt oberhalb dem in Tab. IX-2 dargestellten Wert, was durch unterschiedliche Annahmen bzgl. Energiebereitstellung für diesen Prozess begründet werden kann. Als Zinkverluste geben Gordon et al. (2003) einen Wert von 7 % des produzierten Zinks an, was bezogen auf die in Kap. IX.2.3 errechnete Produktion in Höhe von 12,8 Mt Zink einen Zinkverlust von 900.000 t bedeutet (Bezugsjahr 2007). Dieser Wert beruht auf Schlackenuntersuchungen amerikanischer Zinkproduzenten im Zeitraum 1950-1990 und wird weiterhin als gültig erachtet, da das Verhältnis „Zink in Metall“ : „Zink in Schlacke“ sich seit den 1950er Jahren kaum veränderte (Gordon et al. 2003).

Tab. IX-2: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Zinkproduktion.

Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste
Herstellung metallisches Zink	Treibhauseffekt: 2.456 kg CO ₂ -Äq./t Versauerung: 29,3 kg SO ₂ -Äq./t Terrestrische Eutrophierung: 0,88 kg PO ₄ -Äq./t Kumulierter Rohstoffaufwand: 5,8 t/t Flächenverbrauch: 0,12 m ² /t	900.000 t
hydrometallurgische Prozesse (Laugen, Elektrolyse)	flüchtige organische Verbindungen (VOC), Säurenebel	

IX.2.4. Nutzung

Im Jahr 2007 gelangten 11,9 Mt Zink aus der Produktion in die Nutzung. Die Verteilung auf die verschiedenen Anwendungsbereiche ist in Tab. IX-3 dargestellt.

Tab. IX-3: Verteilung des weltweiten Einsatzes von Zink im Jahr 2007 auf die verschiedenen Anwendungsbereiche; Bezugsraum: Welt

Anwendungsbereich	Zink [t/a]	Anteil an der Gesamtproduktion [%]
Verzinkung	5,6 Mt	47 %
Messing	2,3 Mt	19 %
Gusslegierungen	1,9 Mt	16 %
Zinkverbindungen	0,8 Mt	7 %
Zinkhalbzeug	0,8 Mt	7 %
Sonstige Zinkprodukte	0,5 Mt	4 %
Total	11,9 Mt	100 %

Quelle: Initiative Zink (2009)

Diese Zinkprodukte werden dementsprechend in diversen Endprodukten eingesetzt. Hauptanwendungsbereiche für diese Endprodukte sind das Bauwesen (5,3 Mt), Transport und Verkehr (3,2 Mt), die Elektro- und Elektronikindustrie (3,0 Mt) und der Maschinenbau (0,4 Mt) (Initiative Zink 2009).

Aufgrund der länderspezifischen Wirtschaftsstrukturen weicht die Verteilung des Einsatzes in Deutschland vom globalen Durchschnitt ab. Im Jahr 2007 wurden in Deutschland 665.000 t Zink verarbeitet, dessen Verteilung auf die verschiedenen Anwendungsbereiche in Tab. IX-4 dargestellt ist.

Tab. IX-4: Verteilung des deutschen Einsatzes von Zink im Jahr 2007 auf die verschiedenen Anwendungsbereiche; Bezugsraum: Deutschland

Anwendungsbereich	Zink [t/a]	Anteil an der Gesamtproduktion [%]
Verzinkung	239.000	36 %
Messing	173.000	26 %
Gusslegierungen	60.000	9 %
Zinkverbindungen	47.000	7 %
Zinkhalbzeug	140.000	21 %
Sonstige Zinkprodukte	7.000	1 %
Total	666.000	100 %

Quelle: Initiative Zink (2009)

Mangels Angaben für die exakten Import- und Exportmengen für das Jahr 2007 wurden für die vorliegende Studie Außenhandelsdaten für 2005 verwendet. Die Zinkimporte Deutschlands betrugen 852.000 t, die Zinkexporte 564.000 t. Diese absoluten Angaben zum deutschen Außenhandel wurden zur Darstellung von Abbildung 2 mit den Angaben zu den Anteilen der diversen Anwendungsbereiche aus Tab. IX-4 kombiniert. Somit weichen die absoluten Mengen der Darstellung in Abb. IX-2 gegenüber den Werten der Tab. IX-4 ab, doch die Relationen bleiben erhalten.

Dissipative Nutzung

Die Nutzung von Zink in Zinkverbindungen wird als dissipative Nutzung angesehen. Dieser Anwendungsbereich setzte im Jahr 2007 weltweit 800.000 t Zink ein. Mangels weiterer Datenquellen zur quantitativen Aufteilung der „Sonstigen Zinkprodukte“ werden diese ebenfalls als dissipativ angesehen. Dieser Anwendungsbereich nutzte im Jahr 2007 weltweit 500.000 t.

Ungefähr ein Drittel des produzierten Zinks wird als Korrosionsschutz von Stahl eingesetzt. Insbesondere im Außenbereich, wo der Einsatz als Korrosionsschutz überwiegend stattfindet, kommt es in der Regel zur Oxidation des Zinks und in der Folge zu dissipativen Abträgen. Aufgrund der Lebensdauer der verzinkten Produkte zwischen 15 Jahren und 100 Jahren wird dieser Anwendungsbereich als Lager angesehen (Wildt 2009). Die Materialverluste dieses Lagers sind in Kapitel IX.2.7 erläutert.

Nicht-dissipative Nutzung

Die nicht-dissipative Nutzung von Zinkprodukten besteht unter anderem aus den Messing- oder Gußlegierungen (weltweit 4,2 Mt, Bezugsjahr 2007). Ebenfalls zur nicht-dissipativen Nutzung gehört der Einsatz von Zink in verschiedenen Batteriesystemen, die in Tab. IX-4 unter dem Anwendungsbereich Zinkverbindungen geführt werden.

Nach Fricke und Lührs (2008) wurden in Deutschland im Jahr 2007 ca. 3.000 t Zink und Zinkverbindungen aus dem Batterierecycling rückgewonnen, was einen Anteil von 6 % der in Tab. IX-4 aufgeführten Zinkverbindungen bedeutet. Allerdings bezieht sich diese Mengenangabe nicht den reinen Zinkgehalt, sondern auf die Gesamtmasse der Zinkverbindungen. Da sich diese Studie auf die Zinkmengen bezieht, werden diese Ergebnisse nicht im Rahmen dieser Studie genutzt.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Die Umweltbelastungen durch Zink während der Nutzungsphase sind durch die dissipative Nutzung gegeben. Hierbei gehen 11 % des Gesamteinsatzes von Zink dissipativ als Fluss in die Umwelt/andere Senken verloren (Zinkverbindungen und sonstige Zinkprodukte), was einer Menge von ca. 1,3 Mt Zink entspricht. Eine Beschreibung hierzu findet sich in Kap. IX.2.7.

Zur Abschätzung der Zinkflüsse in Deutschland werden die Mengen aus Tab. IX-6 übernommen. Dabei wird angenommen, dass die nicht dem Recycling zugeführten

Flüsse aus der Nutzung vollständig in die Deponien überführt werden. Man erhält damit einen Fluss von 19.000 t Zink in die Deponien.

Tab. IX-5: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei der Nutzung von Zinkprodukten

Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste
Nutzung von Zinkprodukten		Welt: 1,3 Mt Deutschland: 19.000 t

IX.2.5. Recycling von Zink

Zink wird auf verschiedene Weise aus Zinkschrotten bzw. zinkführenden Schrotten wiedergewonnen. Den größten Anteil machen die Messingschrotte aus, die durch Umschmelzverfahren dem Kreislauf der Kupferlegierungen erneut zugeführt werden. Hier ist der Anteil des Neuschrottes³, welcher direkt in der Produktion recycelt wird, höher als der Anteil des Altschrottes (Initiative Zink 2009).

Die mineralischen zinkhaltigen Abfälle (Verzinkungsrückstände, Filterstäube aus der Stahlindustrie, Schlacken, Zinkstäube) werden in einem ersten Schritt pelletiert. Anschließend gelangen sie in einen Drehrohrofen, sogenannter Wälzofen, wo das Zink bei ca. 1.200 °C verdampft und zu Wälzoxid (Zinkoxid) oxidiert wird. Dieses wird in den Filteranlagen akkumuliert und findet als Zinkkonzentrat Eingang in die Zinkproduktion (Giegrich et al. 2007). Hinsichtlich des Einsatzes von Energie ist festzustellen, dass zur Rückgewinnung von Zink aus dem Wälzofen ähnlich viel Energie erfordert wie bei der Primärproduktion von Zink (Krüger 2001).

Aufgrund der relativ langen Nutzungsdauer vieler Zinkprodukte im Bereich von 15-100 Jahren ist eine genaue Bestimmung der Rückführungsrate in den Zinkkreislauf aufwendig und eine präzise Abschätzung in dieser Studie nicht möglich. Zinkbleche werden zwar zu über 95 % wiederverwertet, dennoch deckt das rezyklierte Zink heute nur etwa 30 % des Gesamtbedarfs, so dass etwa 70 % (ca. 8,3 Mt) der Produktion auf die Primärproduktion (aus Erzen) angewiesen ist (Initiative Zink 2009).

Im Jahr 2007 gelangten weltweit ca. 11,9 Mt Zink in die Nutzung (Kap. IX.2.4). Nach neueren Informationen werden jährlich ca. 3,5 Mt Zink rezykliert (Initiative Zink 2009).

Spatari et al. (2003) untersuchten den europäischen Zinkkreislauf und ermittelten dabei die Zinkgehalte verschiedener Abfallströme. Zur Ermittlung der Zinkmengen der rezyklierten Stoffströme in Deutschland und der Welt wird die europäische Verteilung des Zinks auf die Abfallströme auf den deutschen bzw. den weltweiten Zinkhaushalt über-

³ Neuschrott ist der während der Produktion anfallende Schrott. Demgegenüber besteht der Altschrott aus den nach ihrer Nutzung rezyklierten Endprodukten.

tragen. Bei der Berechnung der Zinkfrachten in den Recyclingstoffströmen wurden zu dem Annahmen zu den Recyclingraten der Abfallkategorien getroffen (Tab. IX-6). Als Ergebnis erhält man, dass weltweit insgesamt 4,8 Mt Zink in den Recyclingstoffströmen geführt werden, wobei bei einigen Abfallkategorien keine stoffliche Verwertung des Zinks erfolgt. Die Zinkfrachten aus dem Recycling in die Produktion werden durch Multiplikation der Zinkfrachten ins Recycling mit der Recyclingrate ermittelt. Man erhält als Ergebnis eine jährlich Zinkfracht des Recyclingstoffstroms in die Produktion von 3,5 Mt.

Tab. IX-6: Weltweite Zinkfrachten in Abfällen: Verteilung auf Abfallkategorien

Abfallkategorie	Verteilung des Recycling-Inputs (Zinkfrachten) [%]	Zinkfrachten im Recycling-Input [Mt]	Recyclingrate [%]	Zinkfrachten aus Recycling in Produktion [Mt]
Altfahrzeuge	32,1	1,54	90	1,39
Bauabfälle	27,2	1,31	100	1,31
Hausmüll	18,6	0,89	50	0,45
Industrieabfälle	15,8	0,76	40	0,30
Sondermüll	4,3	0,21	0	0,00
Klärschlamm	1,1	0,05	10	0,01
Elektro- und Elektronikschrott	0,9	0,04	80	0,03
Total	100,0	4,8	Ø 73	ca. 3,5

Quelle: Spatari et al. (2003) und eigene Annahmen zu Recyclingraten

Umweltbelastungen und Materialverluste

Für die Sekundärproduktion (Recycling) von Zink aus Zinkschrotten muss nur etwa 5 % der Energie aufgewendet werden, die bei der Primärproduktion (aus Erzen) aufzuwenden ist. Da der Energiebedarf zur Herstellung von Primärzink ca. 90 % der bei der gesamten Zinkproduktion entstehenden Emissionen von Kohlendioxid (CO₂) bedingt, wird das Recycling von Zink aus Zinkschrotten als wesentlich umweltfreundlicher eingeschätzt.

Die Rückgewinnungsrate, das ist das Verhältnis der rezyklierten Zinkmenge (3,5 Mt) zu den Zinkfrachten, die aus der Nutzung in das Recycling gelangen, beträgt durchschnittlich 73 % (Tab. IX-6). Jedoch erlaubt nur ein Teil davon eine stoffliche Rezyklierung des Zinks, weswegen es sich bei der rezyklierten Zinkmenge von 3,5 Mt um eine Obergrenze handelt und ein – hieraus resultierender – minimaler Inputstrom in das Recycling von 4,8 Mt. Somit ergibt sich ein Zinkverlust aus dem Recycling von mindestens 1,3 Mt Zink.

Tab. IX-7: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste beim Recycling von Zinkprodukten und zinkführenden Produkten

Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste
Zinkprodukte und zinkführende Produkte		1,3 Mt

IX.2.6. Zink in die Deponien

Durch Zinkverluste im Rahmen des Recyclings werden mindestens 1,3 Mt Zink in die Deponien verbracht. Hierin enthalten sind Zinkfrachten im Klärschlamm, der jedoch teils in der Landwirtschaft ausgebracht wird und damit in die Umwelt. Da der Anteil des Klärschlammes, der in die Landwirtschaft ausgebracht wird, auf globaler Ebene nicht bekannt ist, wird er im Stoffhaushaltssystem Zink vollständig in die Deponien überführt.

In die Deponien in Deutschland werden jährlich 19.000 t Zink verbracht.

IX.2.7. Zink in die Umwelt und andere Senken

Die dissipativen Verluste durch verzinkte Produkte werden für Deutschland durch Extrapolation der Ergebnisse einer österreichischen Studie ermittelt (Rebernig 2007). Messungen ergaben am Beispiel einer Mittelstadt (Villach, Österreich), dass auf jeden Einwohner jährliche Zinkemissionen von etwa 82 g anfallen. Durch Hochrechnung dieser Fracht auf die gesamtdeutsche Bevölkerung erhält man für Deutschland eine dissipative Zinkemission von ca. 6.500 t/a. Die Emissionen stammen sowohl von verzinkten Blechen im Außenbereich wie sie bei Dächern, Treppen und Fensterbrettern eingesetzt werden, als auch von im Automobilbau eingesetzten verzinkten Bauteilen. Die Emissionen gelangen hauptsächlich in die Böden, wobei ungefähr die Hälfte der Bodenimmissionen schließlich in Gewässer gelangt (Rebernig 2007).

Da sich obengenannte Studie auf eine urbane Region bezieht, deren Hochrechnung auf einen Flächenstaat wie Deutschland gewisse Unsicherheiten birgt, wird der jährliche Zinkverlust aus dissipativer Nutzung auf ca. 6.000 t geschätzt. Dies entspricht ungefähr einem Prozent des jährlich in Deutschland verarbeiteten Zinks.

IX.3. Fazit

IX.3.1. Verbesserungspotential

Um die Verbesserungspotentiale der einzelnen Prozesse zu verdeutlichen, wird im Folgenden der Zinkhaushalt hinsichtlich der Umweltbelastungen schrittweise zusammengefasst:

- Der Zinkabbau erfolgt überwiegend im Untertagebau, womit per se diverse nicht zinkspezifische Umweltbelastungen einhergehen, insbesondere eine mögliche Grundwasserabsenkung mit tiefgreifenden Folgen für die umliegenden Landschaften sowie die darin beheimateten Ökosysteme. Dies lässt sich mit den verfügbaren technischen Mitteln und der ökonomischen Ausrichtung der Minen nicht grundlegend ändern; allerdings ist es denkbar, künftig vorrangig Minen zu erschließen, die einen möglichst kleinen spezifischen ökologischen Rucksack beim Abbau aufweisen. Aus dem Umweltprofil „Zinkerze und ihre Konzentrate“ lassen sich außerdem quantitative Angaben ableiten, die als Indikatoren für die während der Zinkgewinnung entstehenden Umweltbelastungen dienen können (Giegrich / Liebich 2008).
- Wesentliche Verluste des Stoffflusssystems Zink entstehen durch den Einsatz des Zinks für den Korrosionsschutz von Eisenblechen und Baustahl, der eine dissipative Nutzung des Zinks darstellt: Die Zinkmenge, die in eine dissipative Nutzung gelangt, beträgt ungefähr ein Drittel der jährlichen Primärproduktion. Die Abschwemmungen der Verzinkung werden über die Abwasserbehandlung in den Klärschlamm verbracht. Durch Ausbringen des Klärschlammes kann mittel- bis langfristig eine Anreicherung von Zink und anderen Metallen in den Böden resultieren. Diese dissipativen Verluste aus dem Baubereich lassen sich möglicherweise durch einen eingeschränkten Einsatz der Verzinkung oder Substitution durch andere korrosionsbeständigere Materialien verringern.

Zur Visualisierung des Stoffhaushaltes von Zink wurden die im Rahmen dieser Studie ermittelten Ergebnisse zu weltweiten Zinkflüssen und -verlusten im Stoffflusssystem Zink abgebildet; in einem separaten Stoffflusssystem wurden analog die Ergebnisse zu den deutschen Zinkflüssen und -verlusten abgebildet (Abb. IX-1 bzw. Abb. IX-2).

Abb. IX-1: Stoffhaushaltssystem Zink; *enthält Klärschlamm, der teils auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht wird; Bezugsraum: Welt; Bezugsjahr: 2007

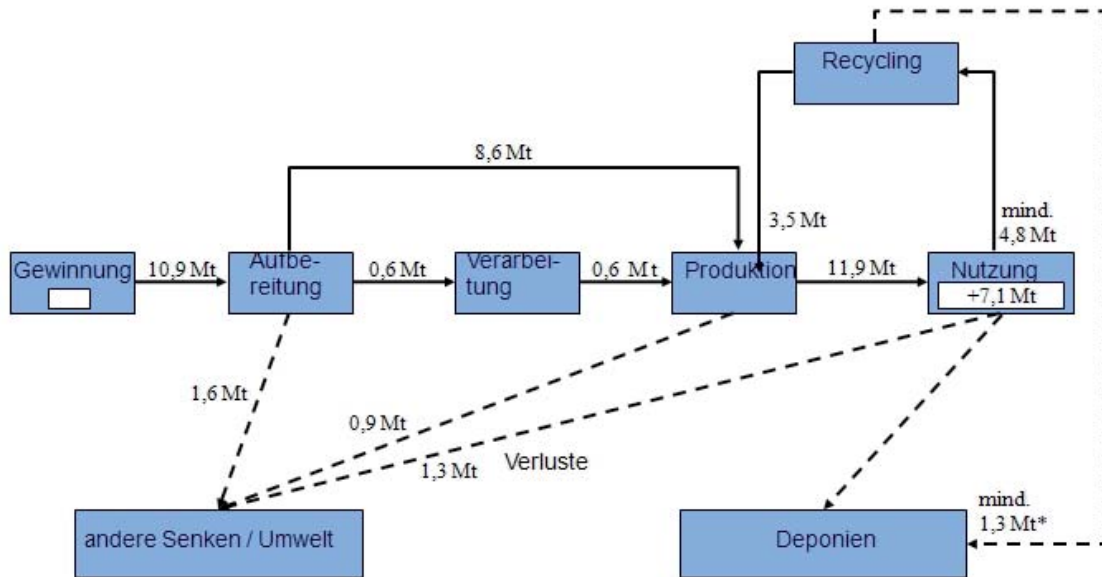
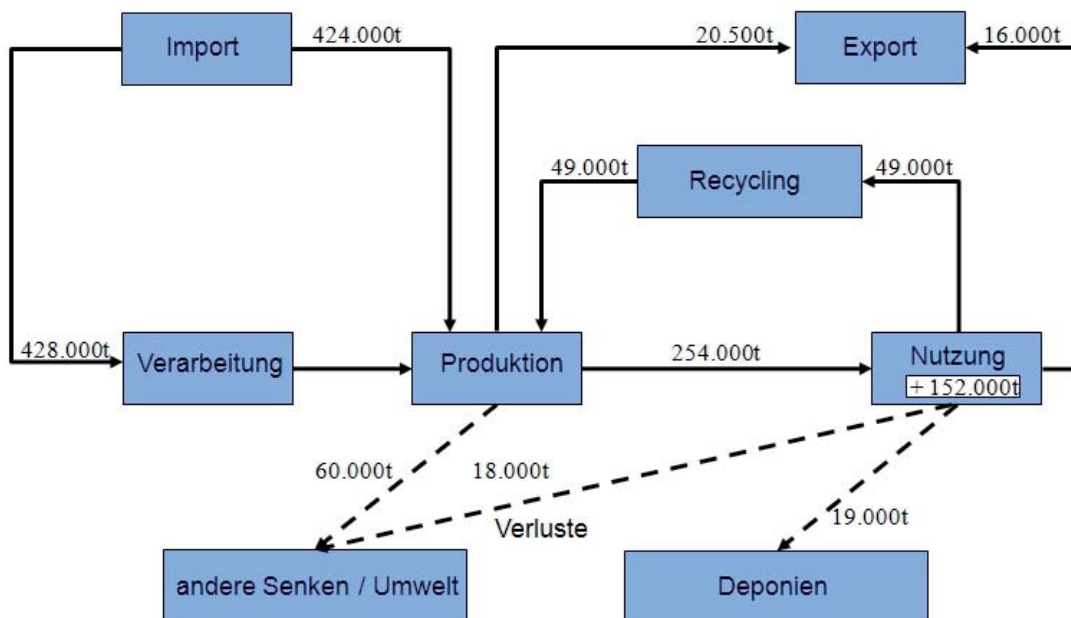


Abb. IX-2: Stoffhaushaltssystem Zink; Bezugsraum: Deutschland; Bezugsjahr: 2005/2007



IX.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Im Verlauf dieser Studie sind deutliche Datenlücken erkennbar geworden, die in den betroffenen Abschnitten entsprechend gekennzeichnet sind. Hinsichtlich der Umweltbelastungen konnten die Datenlücken teilweise durch begründete Annahmen geschlossen werden. Bezogen auf die verschiedenen Aufbereitungs- und Verarbeitungsprozesse fehlen umweltbezogenen Daten, um einen Vergleich zwischen diesen durchführen zu können.

In einigen Fällen, insbesondere bei der Untersuchung der Materialverluste, waren eine mangelhafte Datenverfügbarkeit und nicht oder nur unzureichend zugängliche firmeninterne Informationen dafür verantwortlich, dass keine quantitativen Abschätzungen durchgeführt werden konnten. Dies ist in den entsprechenden Kapiteln erläutert und wo möglich wurden qualitative Aussagen getroffen.

Generell ist von der Gewinnung hin zur Nutzung hinsichtlich der Qualität und Verlässlichkeit der verfügbaren Daten und Informationen eine Abnahme festzustellen. Mit zunehmendem Verarbeitungsgrad (inklusive Legieren) sind Angaben nurmehr für Produktgruppen oder spezifische Produkte verfügbar, für welche der Zinkgehalt dann abzuschätzen ist, was zusätzliche Ungenauigkeiten bedingt:

- Zu Zinkverlusten bei der Zinkgewinnung waren keine zuverlässigen Angaben verfügbar.
- Der Zinkverlust bei der Zinkproduktion beschränkt sich auf Zinkverunreinigungen in der Schlacke, Stäube und andere während der Verarbeitung bzw. Produktion anfallende Abfallprodukte. Eine Quantifizierung hierzu war im Rahmen dieser Studie nicht möglich.
- Während des Zinkrecyclings treten vor allem die metalltypischen Materialverluste in Form von Schlacken und Stäuben auf. Aufgrund der zahlreichen Nutzungen mit langer Lebensdauer ist es schwierig, präzise Daten zu ermitteln.

Da aufgrund der eingeschränkten Datenverfügbarkeit mehrere Erhebungsjahre herangezogen werden mussten, wird der Zinkhaushalt für einen Zeitraum dargestellt, was bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist.

Neben den direkt bei der Produktion und Nutzung auftretenden Umweltbelastungen zielt eine Gesamtbewertung des Stoffhaushaltes auch auf indirekte Umweltbelastungen: Bei der Zinkproduktion wird teilweise Cadmium mobilisiert. Bis vor einigen Jahren wurde Cadmium als ein wesentliches Nebenprodukt der Zinkproduktion gewonnen, doch aufgrund seiner toxischen Eigenschaften wird es zunehmend seltener in Produkten eingesetzt; dementsprechend nimmt der Umfang der Lagerung von Cadmium in Aufbereitungsrückständen zu. Einen Vorschlag zum Umgang mit Übermengen von

Cadmium macht brachte eine Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages bereits Anfang der 1990er Jahre ein, nämlich das nicht mehr genutzte Cadmium unter Tage sicher zu lagern. Die Umweltbelastung durch das unerwünschte Cadmium wurde jedoch im Rahmen dieser Studie nicht untersucht.

IX.4. Referenzen

- Classen, M. / Scharnhorst, W. (2007): Lead, Zinc and the Co-Products Cadmium and Indium; in: Ecoinvent v2.0, Part 10; Dübendorf, Switzerland
- Fricke, J. / Lührs, G. (2008): Jahresbericht/Erfolgskontrolle 2007. Stiftung gemeinsames Rücknahmesystem Batterien; Hamburg
- Galvanizers Association of Australia (2009): Verbandsinformationen; <http://www.gaa.com.au> (09.07.2009)
- Giegrich, J. / Liebich, A. / Fehrenbach, H. (2007): Ableitung von Kriterien zur Beurteilung einer hochwertigen Verwertung gefährlicher Abfälle; Heidelberg
- Giegrich, J. / Liebich, A. (2008): Indikatoren / Kennzahlen für den Rohstoffverbrauch im Rahmen der Nachhaltigkeitsdiskussion; Heidelberg; unveröffentlicht
- Gordon, R. B./ Graedel, T. E. / Bertram, M. / Fuse, K. / Lifset, R. / Rechberger, H. / Spatari, S. (2003): The characterization of technological zinc cycles. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 39, Nr. 2, 107-135
- Graf, G. G. (2005): Zinc; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Weinheim: Wiley – VCH Verlag
- Initiative Zink (2009): Verbandsinformationen; www.initiative-zink.de (15.07.2009)
- Krüger, J. / Gerke, M. / Kiehne, C. / Köneke, M. / Manthey, J. / Neumann, K. / Rombach, E. / Schlimbach, J. / Winkler, P. (2001): Sachbilanz Zink. Institut für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie der RWTH Aachen
- ProBas [Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente] (2010): Datenbankabfrage der Datenbank ProBas; <http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php> (09.11.2010)
- Rebernick, G. (2007): Methode zur Analyse und Bewertung der Stoffflüsse von Oberflächen einer Stadt. Dissertation, Fakultät für Bauingenieurwesen, Technische Universität Wien
- Spatari, S. / Bertram, M. / Fuse, K. / Graedel, T. R. / Shelov, E. (2003): The contemporary European zinc cycle: 1-year stocks and flows. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 39, Nr. 2, 137-160
- Tolcin, A. C. (2009): Minerals Commodity Summaries: Zinc. U. S. Geological Survey

Wildt, R. / Martin, M. (2009): Recycling – Zinc protects! Closing the loop. An Introduction to Recycling Zinc-Coated Steel; <http://www.zincworld.org/publications.html> (15.07.2009)

Wuppertal Institut (2003): Materialintensitäten von Materialien und Energieträgern im Überblick (MIT-Wertetabelle), Version 2 vom 28.10.2003;
http://www.wupperinst.org/info/entwd/index.html?beitrag_id=437&bid=169

X. Zinn

Christoph Lauwigi und Christoph Dressler,
Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg

X.1. Einleitung

X.1.1. Relevanz

Zinn weist eine hohe Umweltrelevanz auf. Da es zudem ein hohes Potential hinsichtlich eines Einsatzes in innovativen Anwendungen (bleifreie Lote, Display-Anwendungen) besitzt, wurde es als eines der zehn Metalle für eine weiterführende Betrachtung ausgewählt.

X.1.2. Charakteristika

Das silberweiße und sehr weiche Schwermetall Zinn ist bereits seit der Antike bekannt und besitzt seitdem eine erhebliche technische Bedeutung. Die physikalischen Eigenschaften von Zinn sind durch die drei Modifikationen geprägt, die Zinn im Metallgitter in Abhängigkeit von der Temperatur ausbildet. Bis zu einer Maximaltemperatur von 13,2 °C besteht α -Zinn, welches eine Dichte von 5,75 g/cm³ besitzt und ein kubisches Gitter ausbildet. Darüber liegt bis 162 °C β -Zinn in einem tetragonalen Gitter vor, was eine höhere Dichte von 7,31 g/cm³ bedingt. Zwischen 162 °C und dem Schmelzpunkt von 505 °C liegt γ -Zinn vor, das in einem rhombischen Gitter wiederum eine etwas geringere Dichte von 6,54 g/cm³ aufweist. Bei der Rekristallisation von β -Zinn zu α -Zinn kommt es zu einer Volumenvergrößerung von 21 %, wodurch die Zinnmatrix zerstört wird. Dabei bildet sich in der Regel Zinnpulver (Graf 2005).

Die meisten Zinnverbindungen sowie metallisches Zinn sind relativ ungiftig. Lediglich einige Organozinnverbindungen sind hochtoxisch (UBA 2008). Bekannt geworden sind diese durch Tributyl-Zinn (TBT), das als Bestandteil von Schiffsanstrichen den Bewuchs der Schiffshaut verhindert. Durch seine hohe Toxizität und die nicht kontrollierbare Ausbringung wird TBT seit 2003 hierfür nicht mehr eingesetzt (IMO 2009).

Zinn ist ein relativ seltenes Element. Sein Anteil an der Erdkruste beträgt 2-3 ppm und ist somit vergleichbar häufig wie Cerium und Yttrium. Zinnerze werden nur zu ca. 20 % in primären Lagerstätten abgebaut, die übrigen Zinnerze stammen aus sekundären Seifenlagerstätten in beispielsweise Flussdeltas.

Laut U. S. Geological Survey (2006) wird der weltweite Bedarf an Zinn jährlich um etwa 3 % ansteigen, wobei eine Verdoppelung dieser Rate als möglich angesehen wird, wenn neue Technologien mit erhöhtem spezifischen Einsatz von Zinn, vermehrt Anwendung finden. Als Beispiel für eine neue Technologie seien die bleifreien Lote genannt, deren Zinngehalt bis zu 99,3 % beträgt gegenüber 63 % bei den üblichen bleihaltigen Loten. Ebenfalls ist der steigende Zinnbedarf wachsender Volkswirtschaften wie z. B. China zu berücksichtigen. Da einerseits laut dem *International Tin Research Institute* 64 % des in Asien verbrauchten Zinns in die Elektro- und Elektronikindustrie fließen und andererseits China eine dominante Stellung in der Elektro- und Elektronikindustrie einnimmt, ist dort mit einem steigenden Zinnbedarf zu rechnen (ITRI 2009).

X.1.3. Anwendungsbereiche

Wichtige Anwendungsbereiche von Zinn sind:

- Verpackung von Nahrungsmitteln: Weißblech (Stahlblech mit einer Zinnbeschichtung) ist weltweit eines der wichtigsten Materialien zur Verpackung von Nahrungsmitteln und Getränken,
- Lötmetall: Zinn ist der Hauptbestandteil der meisten Weichlote, v. a. in der Elektro- und Elektronikindustrie,
- Legierungen: Hartzinn, Messing und Bronze sind industriell wichtige Legierungsmetalle, die aufgrund ihrer Eigenschaften in verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden (z. B. auch in der Zahnmedizin als Bestandteil der Amalgamfüllung). Die verschiedenen Legierungen weisen unterschiedliche Zinngehalte auf.
- Chemikalien: Zinnverbindungen finden ihren wichtigsten Einsatz als Stabilisatoren in Polyvinylchlorid (PVC), werden aber auch in vielen anderen Bereichen eingesetzt wie z.B. als Katalysator bei der Herstellung von Polyurethan (PU), als Biozid und bei der Herstellung von keramischen Pigmenten,
- Glasherstellung: Zum einen wird Zinn in Verbindung mit anderen Materialien als Beschichtungsmaterial diverser Gläser verwendet. Zum anderen wird es beim sogenannten *Floatglas*-Verfahren, ein Verfahren zur Herstellung von Flachglas, als Bad aus flüssigem Zinn verwendet, über das flüssiges Glas gezogen wird.

X.2. Umweltbelastungen und Materialverluste

X.2.1. Abbau

Das wirtschaftlich bedeutsamste Mineral für die Zinnengewinnung ist Kassiterit (SnO_2) mit einem Zinngehalt von 76,5 %. Dieses tritt in abbauwürdiger Konzentration hauptsächlich in Seifen (Schwemmlagerungen) von Flussdeltas und am Meeresgrund auf.

Neben der Förderung als Hauptprodukt wird Zinn auch als Nebenprodukt der Aufbereitung von Erzen gewonnen, in denen es mit anderen Metallen vergesellschaftet ist wie Wolfram, Tantal und Blei. Untergeordnet wird es aus sulfidischen Mineralien wie Stannit ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) gewonnen oder auch aus Anodenschlämmen der Kupferproduktion (Graf 2005). Im Jahr 2007 wurden weltweit 320.000 t Zinn gewonnen (Carlin 2009).

Umweltbelastungen und Materialverluste

Die Gewinnung von Zinn ist mit einer relativ großen Flächeninanspruchnahme ($71 \text{ m}^2/\text{t}$ Zinnerz) (Giegrich / Liebich 2008) und einem großen TMR (Globaler Materialaufwand, engl.: *Total Material Requirement*) mit ca. 2.000 t/t Zinn verbunden¹, insbesondere bei den vorherrschenden Seifenlagerstätten, die in der Regel im Tagebau abgebaut werden. Dies kann zu einschneidender Landschaftsveränderung, Grundwasserabsenkung und in der Folge negativen Einflüssen auf die umliegenden Landschaften bzw. die darin beheimateten Ökosysteme führen. Die zur Gewinnung der Erze erforderliche Energie, deren Erzeugung mit Emissionen einhergeht, wird im folgenden Kapitel (Kap. X.2.2) betrachtet.

Die Materialverluste während dem Abbau der Erze werden in dieser Studie mangels verfügbarer Angaben zum Einzelprozess nicht berücksichtigt, sondern in Kombination mit jenen der Aufbereitung (Kap. X.2.2).

X.2.2. Aufbereitung

Die Aufbereitung von Zinnerzen wird in der Literatur durchgehend als aufwendiger Prozess beschrieben. Problematisch ist bei der Erzaufbereitung einerseits deren geringe Korngröße, so dass der Einsatz hintereinander geschalteter gravimetrischer Trennmethode erforderlich ist. Andererseits erfordern Kristallverwachsungen oft weitere Zerkleinerungsprozesse und anschließende Trennprozesse.

Man erhält als Zwischenprodukt ein Zinnerzkonzentrat. Der Zinngehalt solcher Zinnerzkonzentrate beträgt je nach Art des Ausgangsmaterials zwischen 8 % und 70 %.

¹ Der TMR von Zinn streut über die verschiedenen Lagerstättentypen stark und reicht von ca. 300 t/t Zinn bis 6.000-9.000 t/t Zinn (Fesefeldt / Kippenberger 1987, Baku 1995, Wuppertal Institut 2003). Eine eigene Abschätzung unter Berücksichtigung der deutschen Importländer (bezogen auf Erze/Rohmaterial) ergibt einen für Deutschland spezifischen Wert zwischen diesen Extremen zu ca. 1.920 t/t Zinn.

Konzentrate mit geringerem Zinngehalt werden vor der weiteren Verarbeitung pyrometallurgisch auf 40-60 % Zinngehalt angereichert (Graf 2005).

Umweltbelastungen und Materialverluste

Mithilfe des „Umweltprofils Zinn“ lassen sich Folgen des Abbaus und der Aufbereitung von Zinnerzen darstellen (ProBas 2010); da das Umweltprofil Zinn den kompletten Lebensweg der Zinnproduktion betrachtet, wurden die entsprechenden Angaben nach Althaus (2007) auf die Prozessketten Abbau-Aufbereitung und die nachfolgenden Produktionsprozesse aufgeteilt (Tab. X-1 bzw. Tab. X-2). Zur Verbesserung der Vergleichbarkeit mit den anderen untersuchten Metallen und zur Konzentration auf die zu erwartenden Kernprobleme ist die Betrachtung auf den Treibhauseffekt, die Versauerung, die terrestrische Eutrophierung, den Flächenverbrauch und den kumulierten Rohstoffaufwand (KRA) begrenzt; für quantitative Angaben siehe Tab. X-1.

Mithilfe publizierter Wiederfindungsraten der Abbau- und Aufbereitungsmethoden ist von Zinnverlusten in Höhe von 14 % auszugehen (Althaus 2007). Bezogen auf die im Jahr 2007 gewonnene Menge von 320.000 t Zinn (vgl. Kap. X.2.2) entspricht dies einem Zinnverlust von 45.000 t.

Tab. X-1: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei Abbau und Aufbereitung von Zinnerzen

Prozesse	Umweltbelastung	Materialverluste
Abbau und Aufbereitung von Zinnerz	Treibhauseffekt: 9.450 kg CO ₂ -Äq./t Versauerung: 259 kg SO ₂ -Äq./t Terrestrische Eutrophierung: 12 kg PO ₄ -Äq./t Kumulierter Rohstoffaufwand: 707 t/t Flächenverbrauch: 71 m ² /t	45.000 t

Quelle: ProBas (2010), modifiziert nach Althaus (2007)

X.2.3. Verarbeitung von Zinnerzkonzentraten und Produktion von Zinnprodukten

Die weitere Verarbeitung der Zinnerzkonzentrate erfolgt überwiegend durch einen Schmelzprozess. Das dominierende Mineral im Zinnerzkonzentrat, Kassiterit (SnO₂), wird während des Schmelzprozesses mithilfe von Kohle in einem Drehrohrföfen bei 1.200 °C zu Zinn reduziert. Die hierbei entstehende Schlacke kann je nach Ausgangsmaterial noch 5-20 % Zinn enthalten. Auch die Flugstäube aus diesem Prozess enthalten nutzbare Mengen Zinn, weswegen sie ebenfalls zur Gewinnung von Zinn verwendet werden und somit den Prozess rentabler machen.

Die Schwierigkeit des Verarbeitungsprozesses liegt in der Trennung von Zinn und Eisen, da diese im Reduktionsprozess bei praktisch derselben Temperatur reduziert werden und sich in der Schmelze nicht trennen lassen. Man wendet daher einen zweistufigen Reduktionsprozess an, bei dem in der ersten Stufe Zinn mit Eisengehalten von ca. 0,5 % erreicht wird, aber die Materialverluste in die Schlacke hoch sind. Diese Schlacke wiederum ist Ausgangsmaterial für die zweite Stufe, ein Reduktionsschritt im Ofen, in dem unter stärker reduzierenden Bedingungen möglichst viel Zinn mit einem dann höheren Eisengehalt gewonnen wird (Graf 2005).

Der Mangel an weiterführenden Informationen zu einzelnen Produktionsprozessen spiegelt sich auch im Mangel an Informationen zu Umweltbelastungen und Materialverlusten wider. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Studie die Verarbeitung und Produktion (des Rohmaterials Zinn) kombiniert betrachtet.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Die Verarbeitung des Zinnerzkonzentrates zu Zinn ist mit spezifischen Umweltbelastungen verbunden (Tab. X-2). Berücksichtigt wurden der Treibhauseffekt, die Versauerung, die terrestrische Eutrophierung, der kumulierte Rohstoffaufwand und der Flächenverbrauch. Die durch diese Wirkungskategorien abgebildeten Emissionen sind durch die Energiebereitstellung für die Raffination des Zinns begründet (Althaus 2007); für quantitative Angaben siehe Tab. X-2.

In einer Studie des USGS werden die Zinnverluste im Rahmen der Zinnproduktion des Jahres 1998 auf ca. 1 % geschätzt (USGS 2004). Dieser Wert wurde auch für die vorliegende Studie angenommen, so dass sich bezogen auf die globale Zinnproduktion ein jährlicher Zinnverlust von 4.000 t ergibt.

Tab. X-2: Umweltbelastung und jährliche Materialverluste bei der Verarbeitung von Zinnerzkonzentraten und Produktion von Primärzinn

Halbzeug	Umweltbelastung	Materialverluste
Zinn	Treibhauseffekt: 7.273 kg CO ₂ -äq/t Versauerung: 161 kg SO ₂ -äq/t Terrestrische Eutrophierung: 8,76 kg PO ₄ -äq/t Kumulierter Rohstoffaufwand: 471 t/t Flächenverbrauch: 47 m ² /t	3.000 t

Quelle: ProBas (2010), modifiziert nach Althaus (2007)

X.2.4. Nutzung von zinnhaltigen Produkten

Der Einsatz des Zinns in den verschiedenen Anwendungsbereichen wird vom International Tin Research Institute (ITRI) dokumentiert und jährlich veröffentlicht. Die Ergebnisse werden auf europäischer und globaler Ebene zusammengestellt (Tab. X-3). Je nach Nutzungsweise lassen sich die Anwendungsbereiche unterteilen in dissipative Nutzung und metallische Nutzung. Zur dissipativen Nutzung, die einen „direkten Verbrauch“ des Zinns bewirkt, zählt beispielsweise der Einsatz zinnorganischer Verbindungen in bioziden Wirkstoffen. Demgegenüber zählt zur metallischen Nutzung beispielsweise der Einsatz in Zinntellern (als Kunstgegenstand).

Tab. X-3: Einsatz von Zinn in diversen Anwendungsbereichen; Bezugsjahr 2007

Anwendung	Welt		Europa	
	Zinnproduktion [t/a]	Anteil an der weltweiten Produktion [%]	Zinnproduktion [t/a]	Anteil an der europäischen Produktion [%]
Lote	188.300	52	19.300	27
Weißblech	59.200	16	21.100	29
Chemikalien	47.200	13	12.400	17
Stabilisatoren			10.300	14
Katalysatoren			1.300	1,8
Glasbeschichtung			500	0,7
Synthese			300	0,4
Biozide			10	0,0017
Messing & Bronze	20.000	6	4.500	6
Glas	6.700	2	1.000	1
Andere	40.800	11	13.800	19
Total	362.100	100	72.200	100

Quelle: ITRI (2009), weitere Unterteilung der Chemikalien nach Nwaogu (2007)

Da nach Carlin (2009) weltweit im Jahr 2007 lediglich 320.000 t Primärzinn produziert wurden, kann der Differenzbetrag von 42.000 t nur durch Input aus dem Recycling oder aus Lagerbeständen erklärt werden. Zwar kann dies nicht mit Daten belegt werden, doch ein Input aus dem Recycling wird als plausibler eingestuft, daher wird dies für den Zinkhaushalt angenommen.

Mangels Daten für Deutschland sei hier die Verteilung für Europa dargestellt, die sich gerade in den beiden wichtigsten Anwendungsbereichen Weichlote und Weißblech signifikant von den Werten der weltweiten Anwendungen unterscheiden.

Da relevante prozentuale Verteilungen für Deutschland nicht bekannt sind, wird in dieser Studie von den europäischen Daten auf die Verteilung in Deutschland geschlossen. Da in Deutschland laut umweltökonomischer Gesamtrechnung (Destatis) im Jahr 2007 kein Zinn bergmännisch gewonnen wurde, ist davon auszugehen, dass das in Deutschland verwendete Zinn aus Importen, dem Recycling (Wiedergewinnung) und ggf. Lagerabnahmen stammt. Nach eigenen Berechnungen betrug diese Menge im Jahr 2005 ca. 27.000 t Zinn; die Exporte belaufen sich auf 20.500 t Zinn.

Umweltbelastungen und Materialverluste

Die Umweltbelastungen des Zinns in der Nutzungsphase variieren entsprechend dem Anwendungsbereich. Bei zinnhaltigen Chemikalien, deren Einsatz grundsätzlich als dissipativ eingeschätzt wird, ist die Umweltbelastung in erster Linie durch die Toxizität einiger Organozinnverbindungen gegeben. Da der Einsatz dieser Verbindungen seit einigen Jahren stark rückläufig ist, und auch das BfR zusammen mit dem UBA laut einer gemeinsamen Stellungnahme (UBA 2008) den Einsatz dieser Verbindungen weiter einzuschränken beabsichtigt, verliert diese Umweltbelastung an Bedeutung. Da bereits 2006 EU-weit die Verwendung von Organozinnverbindungen in Bioziden allgemein verboten wurde, ist diese Umweltbelastung im großräumigen Kontext rückläufig (UBA 2008). Tributylzinn wurde als prominentester Vertreter der Organozinnverbindungen jahrelang als Antifoulingmittel in Schiffsanstrichen verwendet. Nachdem im Jahr 2008 der Einsatz dieser Verbindungen als Biozid weltweit verboten wurde, ist nun mit einem starken Rückgang auch dieser Umweltbelastung zu rechnen (IMO 2009).

Die Toxizität weiterer Zinnverbindungen ist deutlich geringer, somit wird deren Eintrag in die Umwelt überwiegend hinsichtlich des Materialverlustes betrachtet. Für Lötmetall in der Nutzungsphase wird ein Materialverlust von 37 % angenommen, da dieser Anteil bezogen auf die Produkte, in welchen Lote eingesetzt werden, der Müllverbrennung zugeführt wird (Wichmann 2002). Eine Rückgewinnung von Zinn aus Filterstäuben von Müllverbrennungsanlagen findet aus wirtschaftlichen Gründen zurzeit nicht statt (Wichmann 2002). Diese Aussagen betreffen den europäischen und somit auch den deutschen Zinnhaushalt, für den weltweiten Zinnhaushalt waren keine Daten verfügbar. Für die Betrachtung der Materialverluste in dieser Studie bedeutet dies, dass 37 % der in Tabelle 3 als Lote angegebenen Menge als Materialverluste angesehen werden, also 7.100 t.

Die Recyclingrate von Weißblechdosen als europaweit wichtigster Anwendungsbereich des Zinns beträgt weltweit 68 % (Deutschland: 91 %) (Habersatter et al. 1998). Hieraus folgt, dass 32% des Zinns nach der Nutzung als Verlust zu werten sind. Dies sind weltweit 40.300 t/a.

Nutzung von Zinn zur industriellen Produktion

Der Einsatz von Zinn im Rahmen der Glasherstellung umfasst weltweit lediglich 2 % und europaweit 1 % der Zinnproduktion. Zwar handelt es sich hier um einen geringen Fluss, doch ist diese Anwendung hinsichtlich des Zinnlagers von Bedeutung. Bei der *Floatglas*-Herstellung wird flüssiges Glas über ein Zinnbad geleitet, wodurch die Glasoberfläche sehr plan wird. Da das Zinnbad 11-15 Jahre in Betrieb ist (Pfaender 1997), wird es als Lager angesehen. Die Spuren des Zinns, die hierbei am Glas haften bleiben, werden als vernachlässigbar eingeschätzt.

Daneben wird Zinn zur Beschichtung von Verpackungsglas mit Zinnoxid eingesetzt. Dieser Einsatz stellt eine dissipative Nutzung dar. Nach Angaben von Nwaogu (2007) wurden im Jahr 2007 in Europa 500 t Zinn im Rahmen der Glasbeschichtung eingesetzt, welche somit als Materialverlust angesehen werden.

Lager

Über die Größe des Lagers von Zinn und dessen durchschnittliche Lebensdauer waren keine Angaben verfügbar. In einigen Anwendungsbereichen ist die Nutzung des Zinns auf längere Dauer ausgelegt. Für Zinn werden daher die folgenden Anwendungsbereiche als Lager betrachtet:

- Karosseriebau,
- Dentallegierungen,
- Kupferlitzen,
- Legierungsbestandteil in Bronze/Messing,
- Supraleiter.

Die Lager in diesen Anwendungsbereichen können mangels Angaben in der Fachliteratur nicht quantifiziert werden. Um trotzdem die Lager in die Berechnung dieser Studie einfließen zu lassen, wurden aus Tabelle 3 die Anwendungsbereiche „Glas“, „Andere“ und die Hälfte von „Messing & Bronze“ zusammengefasst. In letztgenanntem Bereich wurde eine Recyclingrate von 50 % angenommen (siehe Kap. X.2.7). Unter diesen Annahmen ergibt sich für das Jahr 2007 eine Lagerzunahme ein Zuwachs des Lagers von 62.000 t Zinn (Summe der diversen Anwendungsbereiche).

Tab. X-4 fasst die Umweltbelastungen und Materialverluste zusammen, die im Rahmen der Nutzung von Zinn auftreten.

Tab. X-4: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste im Rahmen der Nutzung von Zinn; Materialverluste sind getrennt für die Bezugsräume Europa und Welt dargestellt

Anwendungsbereich	Produkt	Umweltbelastung	Jährliche Materialverluste	Bemerkungen
Europa				
Chemikalien	PVC-Stabilisator	Diffuser Abtrag, Innenraumluft/Staub; toxische Belastung	10.300 t	Hauptanwendung der Chemikalien
	Katalysatoren	Keine Angaben	1.300 t	
	Biozid	Toxische Wirkung, in aquatischer Umwelt	ca. 10 t	Verwendung stark rückläufig
	Glasherstellung		500 t	Glasbeschichtung
Legierung	Bronze	nicht bekannt	nicht bekannt	
	Messing und andere Legierungen	nicht bekannt	nicht bekannt	
Weißblech-Verpackungen	Getränkedosen	nicht bekannt	6.750 t	Weißblech gesamt. Annahme von Recyclingquote für die Welt.
	Konserven	nicht bekannt		
Lote	Bleifreie Lote	nicht bekannt	7.100 t	Lote gesamt
	Bleihaltige Lote	nicht bekannt		
Welt				
Chemikalien		nicht bekannt	47.200 t	
Weißblech-Verpackungen		nicht bekannt	40.300 t	
Lote		nicht bekannt	nicht bekannt	

X.2.5. Recycling von Zinn

In verschiedenen Anlagentypen werden Zinnlegierungen als Nebenprodukt zurückgewonnen oder werden Zinnschrotte direkt als Input für die Zinnherstellung eingesetzt (Balver 2009). Dies umfasst neben Neuschrotten auch Altschrotte².

Zinnhaltiger Elektro- und Elektronikschrott wird zu 17-21 % dem Recycling zugeführt³ (Wichmann 2002). Die technische Rückgewinnungsrate bezogen auf das Zinn in Elektro- und Elektronikschrott beträgt in Europa 80-100 %. Daraus resultiert für Zinn eine Recyclingrate (gesamt) von 14-21 %.

² Neuschrott ist der während der Produktion anfallende Schrott; Altschrott umfasst Produkte, die vom Endverbraucher entsorgt wurden.

³ N.B.: zeitlicher Bezug vor Einführung des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes

In gleichem Maße werden Schrotte zinnhaltiger Kupferlegierungen wie Bronze dem Recycling zugeführt (21 %). Das in diesen Legierungen enthaltene Zinn wird als sogenanntes Mischzinn während des Kupferrecyclings wiedergewonnen. Mangels quantitativer Angaben zur Verteilung wurde in vorliegender Studie eine Recyclingrate von 50 % des in Kupferprodukten eingesetzten Zinns angenommen.

Die Recyclingrate von Weißblechdosen als europaweit wichtigstem Einsatzbereich des Zinns beträgt weltweit 68 %. Jedoch bezieht sich diese Recyclingrate lediglich auf Altschrott (d.b. Weißblechdosen nach der Nutzung) und hierbei ausschließlich auf den Stahlanteil; die Zinnbeschichtung des Stahl diffundiert während des Recyclingprozesses in den Stahl, wodurch es ein sehr schwer trennbares Gemisch bildet und somit dem technologischen Zinnkreislauf entzogen wird (Habersatter et al. 1998). Laut Carlin (1998) war in den Vereinigten Staaten die Entzinnung von Weißblech die wichtigste Quelle für Sekundärzinn; der Anteil des gesammelten Weißblechs, der tatsächlich entzinnt wird, ist jedoch nicht spezifiziert.

Müller (2009) schätzt hinsichtlich des Zinnkreislaufs der Vereinigten Staaten das Recycling von Bleibatterien als größte Einzelquelle für Sekundärzinn ein. Zinn wird in Bleibatterien als Lotmaterial verwendet und kann beim Recycling wiedergewonnen werden. Quantitative Angaben zu diesem Prozess sind nicht verfügbar. Die Gesamtrecyclingrate von Zinn in den Vereinigten Staaten⁴ wurde auf 22 % bezogen auf das produzierte Zinn geschätzt (USGS 2004).

Angaben zur weltweiten Wiederverwertung von Zinn sind nicht verfügbar. Aus den Angaben aus Tabelle 3 und den zugehörigen Recyclingraten ergibt sich hinsichtlich des weltweit eingesetzten Zinns eine gewichtete Recyclingrate von 15 %, das entspricht einer Menge von 54.000 t/a. Daraus lässt sich schließen, dass im Jahr 2007 ca. 33.000 t Zinn aus Lagerbeständen dem Recycling zugeführt wurden. Es ist zu beachten, dass europaweit die Verteilung des Zinns auf die verschiedenen Einsatzbereiche variiert (Tab. X-3).

Unter der Annahme, dass die Recyclingraten der einzelnen Anwendungsbereiche in den Vereinigten Staaten gleich groß sind wie diejenigen in Deutschland, ergibt sich für Deutschland eine durchschnittliche Recyclingrate von 9 % bezogen auf die gesamte jährlich eingesetzte Zinnmenge. Die deutliche Abweichung zwischen den Recyclingraten der beiden Länder (weltweit/Vereinigte Staaten 15 %, Europa/Deutschland 9 %) lässt sich im Wesentlichen durch die stark differierenden Anteile des Lötzinns am Gesamteinsatz erklären (weltweit/ Vereinigte Staaten 16 %; Europa/Deutschland 29 %). Bezogen auf Deutschland entspricht dies einer Menge von ca. 660 t Zinn, die nach der Nutzung rezykliert werden.

⁴ Nach Angabe des U. S. Geological Surveys wird in den Vereinigten Staaten weltweit das meiste Zinn aus Schrott zurückgewonnen.

Umweltbelastung und Materialverluste

Es sind keine ausreichend genauen Angaben zu den energetischen und stofflichen Bedingungen verfügbar, jedoch ist wegen des hohen Energieaufwandes bei der Primärzinnherstellung davon auszugehen, dass das Recycling sowohl energetisch günstiger, als auch ressourcenschonender als die Primärzinnherstellung ist.

Tab. X-5: Umweltbelastungen und jährliche Materialverluste bei des Recyclings von Zinn

rezyklierter Stoffstrom	Produkt	Umweltbelastung	Materialverluste	Bemerkungen
Weißblechverpackungen	Getränkedosen	nicht bekannt	Europa: 14.350 t Welt: 18.900 t	Weißblech gesamt. Annahme der europäischen Recyclingquote für die Welt
	Konserven			
Lote		nicht bekannt	nicht bekannt	

X.2.6. Zinn in die Deponien

50 % des Zinns in Kupferlegierungen sowie 9 % des Zinns in Weißblech werden nicht dem Recycling zugeführt (letzteres in Bezug auf Weißblechrecycling, nicht Zinnrecycling). Die Summe dieser Anteile wird in vorliegender Studie als Fluss in die Deponien angesehen.

Da Elektro- und Elektronikgeräte bis zur Einführung des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes (ElektroG) im Jahr 2003 zu 42 % deponiert wurden (Wichmann 2002), ist aufgrund der in ihnen enthaltenen Lote von einem gewissen Eintrag von Zinn in die Deponien auszugehen. Genauere oder neuere Zahlen hierzu liegen nicht vor.

Zum Verhalten von Zinn in Deponien liegen in der Literatur keine allgemeinen Angaben vor. Organozinnverbindungen in PVC werden im Deponiekörper gelöst und gelangen in den Deponieabfluss, doch wird aufgrund der wirksamen Sickerwasserreinigung keine relevante Umweltbelastung erwartet (Floyd 2005). Weltweit ist die Situation differenziert einzuschätzen: Ein Eintrag in relevanter Höhe ist nicht auszuschließen, jedoch lässt sich dieser mangels Angaben nicht quantifizieren.

X.2.7. Zinn in die Umwelt und andere Senken

Durch den Einsatz von Zinn in den oben genannten Anwendungen kommt es zu Einträgen in die Umwelt und andere Senken. Der Großteil des Eintrags von Zinn in die Umwelt wird durch den dissipativen Einsatz von Chemikalien ausgelöst. Da der Einsatz von Zinn in den als problematisch einzustufenden Biozide stark rückläufig ist, ist die direkte Umweltbelastung durch den Eintrag von Zinn ebenfalls als rückläufig anzusehen.

X.3. Fazit

X.3.1. Verbesserungspotential

Bei Betrachtung des Zinnhaushaltes sind Verbesserungspotentiale hinsichtlich der Umweltbelastungen und Materialverluste in verschiedenen Prozessen erkennbar. Einige Probleme sind jedoch – bei gleichbleibender Einsatzmenge – mangels Alternativen und/oder technischer Möglichkeiten unvermeidlich. Beispielsweise ist eine Trennung von Zinn und Stahl aus der Schmelze technisch ausgesprochen schwierig, da diese beiden Metalle bei sehr ähnlicher Temperatur reduziert werden.

Beim Abbau von Zinnerzen findet eine große Flächeninanspruchnahme statt und es fallen in der Regel große Mengen nicht verwerteter Extraktion an. Der TMR ist mit ca. 2.000 t/t Zinn mittelgroß. Zwar ist dieser Wert deutlich geringer als beispielsweise diejenigen von Edelmetallen (z.B. Gold und Palladium), doch in Kombination mit dem höheren Produktionsvolumen bei Zinn werden damit hohe absolute Belastungen begründet. Um einschneidende Landschaftsveränderungen, Grundwasserabsenkungen und deren negativen Folgen für Ökosysteme zu minimieren, ist es denkbar, künftig vorrangig Minen zu erschließen, die einen möglichst kleinen spezifischen ökologischen Rucksack beim Abbau aufweisen; aufgrund der Dominanz der Seifenlagerstätten wird hier jedoch nur ein geringes Verbesserungspotential gesehen, so dass mögliche Effizienzsteigerungen in den Folgeprozessen als entsprechend bedeutend eingeschätzt werden.

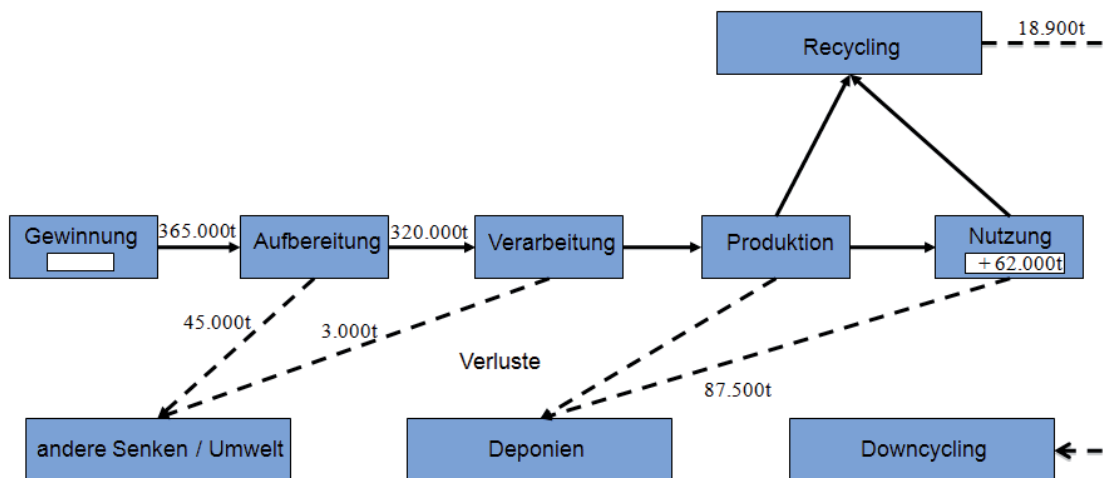
Bei der Nutzung des Zinns in Form von Messing und Bronze ist nur ein geringes Verbesserungspotential zu erkennen. Auch hinsichtlich der Glasherstellung besteht nur ein geringes Verbesserungspotential, da das Verfahren der *Floatglas*-Herstellung kaum Zinnverluste aufweist.

Der Einsatz in dissipativen Nutzungen von Zinn weist Verbesserungspotenzial hinsichtlich des Zinnverlustes auf. Der Einsatz von Zinn in Bioziden ist stark rückläufig, wodurch auch der entsprechende Materialverlust proportional abnehmen wird. Bei den PVC-Stabilisatoren ist eine Substitution der Organozinnverbindungen möglich, doch die Entwicklung von Alternativen ist zurzeit noch nicht ausreichend fortgeschritten, so dass ein Verbesserungspotential noch nicht quantifiziert werden kann (Kuhn 2005).

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, jene Stoffflüsse zu verringern, welche Zinn dem Zinnkreislauf entziehen. Dies kann am Beispiel des Lötzinns als weltweit größtem Einsatzbereich verdeutlicht werden: Der bedeutendste Anwendungsbereich des Lötzinns sind Elektro- und Elektronikgeräte, für die im globalen Maßstab noch kein nennenswertes Recycling besteht. Gemäß den für diese Studie verwendeten Quellen wurden in Deutschland im Jahr 2001 14-21 % des Zinns rezykliert, der übrige Teil wurde nach Abfallbehandlung deponiert (37 %) oder direkt deponiert (42 %) (Wichmann 2002). Es ist zu erwarten, dass die Recyclingrate in Deutschland infolge des Elektro- und Elektronikgerätegesetzes angestiegen ist.

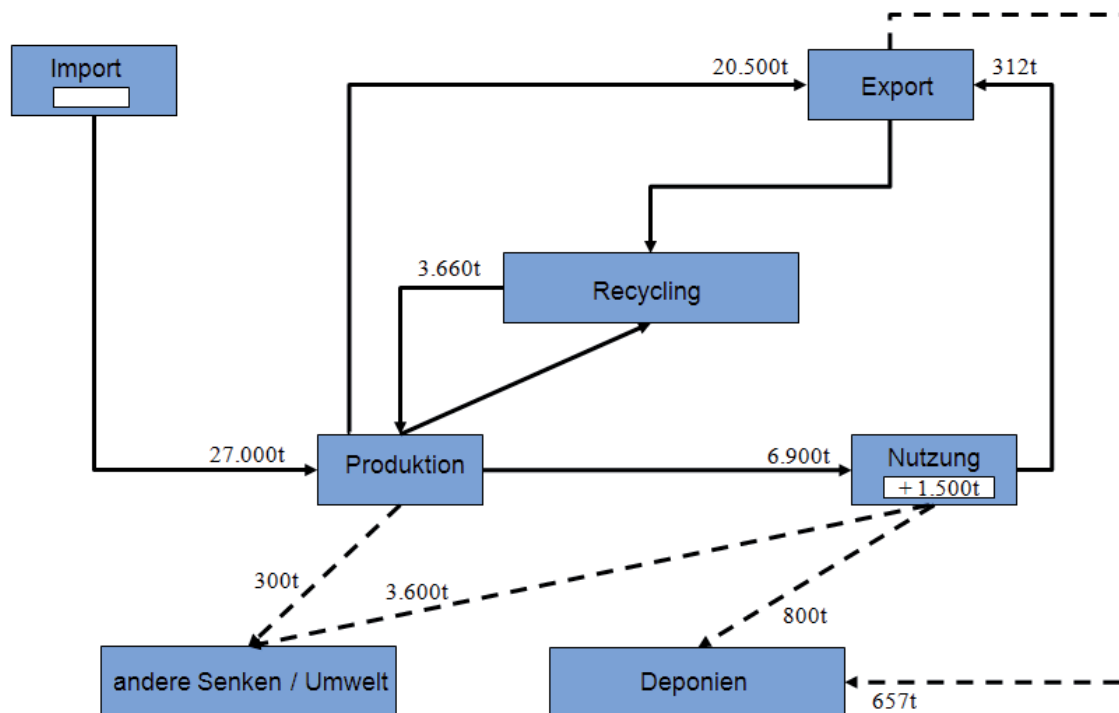
Es sind zielgerichtete Schritte hin zu einer Wiedergewinnung von Zinn hinsichtlich der verschiedenen Anwendungsbereiche bzw. Produktgruppen notwendig, um die Zinnverluste entlang des gesamten Lebensweges zu verringern und effizienter bzw. effektiver mit dem Werkstoff Zinn umzugehen. Sollte sich bestätigen, dass Zinn aus Weißblech bei angemessenem Aufwand nur in vernachlässigbarer Menge rezykliert werden kann, wäre die weitere Verwendung von Weißblech als kritisch anzusehen, da sie eine dem Recycling von Zinn unzugängliche Senke darstellen würde.

Abb. X-1: Stoffhaushaltssystem Zinn mit jährlichen Flüssen; Bezugsraum: Welt



Bei der Darstellung des Zinnhaushalts von Deutschland (Abb. X-2) wurden die Importe und Exporte mit einbezogen, da ein Abbau an Zinnerzen in Deutschland nicht stattfindet. Diese Daten sind der deutschen Außenhandelsstatistik von 2005 entnommen. Zwar weichen diese Angaben zeitlich von den meisten übrigen Daten des Stoffhaushaltssystems ab (Stichjahr 2007), doch aufgrund der eingeschränkten Datenverfügbarkeit wird diese Abweichung des Bezugsjahrs als akzeptabel eingeschätzt.

Abb. X-2: Stoffhaushaltssystem Zinn mit jährlichen Flüssen; Bezugsraum: Deutschland



X.3.2. Methodische Schwierigkeiten

Relevante Datenlücken

Im Verlauf dieser Studie sind deutliche Datenlücken erkennbar geworden, die in den betroffenen Abschnitten entsprechend gekennzeichnet sind. Hinsichtlich der Umweltbelastungen konnten die Datenlücken in den entscheidenden Fällen durch begründete Annahmen geschlossen werden, so dass die relevanten Teilschritte für den Zinnhaushalt ein Mindestmaß an Information aufweisen. Dies ist in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

Die Datenverfügbarkeit für den Zinnhaushalt Deutschlands wird als problematisch eingestuft, was jedoch durch Übertragung europäischer Daten auf Deutschland näherungsweise gelöst werden konnte. Insbesondere die Datenlücken hinsichtlich des Recyclings werden als problematisch angesehen. Beispielsweise ist weiterhin unbekannt, wie viel Zinn von Weißblechschrotten zurückgewonnen werden kann. Laut Habersatter et al. (1998) wird ein Teil der Weißblechdosen entzinnt, doch die Menge daraus rückgewonnenen Zinns ist nicht bekannt. Mangels aktuellerer Angaben wurde angenommen, dass eine Rückgewinnung von Zinn aus Weißblechdosen bisher nicht bzw. in vernachlässigbarem Umfang stattfindet.

X.4. Referenzen

- Althaus, H.-J. (2007): Tin; in: Ecoinvent v2.0, Part 10; Dübendorf, Switzerland
- Baku, B. (1995): Materialintensitätsanalyse von Zinn. Interner Bericht an die Abteilung Stoffströme und Strukturwandel des Wuppertal Instituts für Klima, Umwelt und Energie; Wuppertal
- Balver (2009): Firmeninformationen;
http://www.balverzinn.com/deutsch/unternehmen_umweltschutz.php (17.08.2009)
- Bureau of Mines (1986): Tin availability-market economy countries. Information Circular, IC 9086
- Carlin, J. F. (1998): Tin recycling in the United States in 1998. U. S. Geological Survey, U. S. Department of the Interior; Reston, Virginia
- Carlin, J. F. (2006): Minerals Yearbook 2006: Tin. U. S. Geological Survey
- Carlin, J. F. (2009): Minerals Commodity Summaries: Tin. U. S. Geological Survey
- ElektroG (2005): Gesetz über das Inverkehrbringen, die Rücknahme und die umweltverträgliche Entsorgung von Elektro- und Elektronikgeräten (Elektro- und Elektronikgerätegesetz)
- Fesefeldt, K. / Kippenberger, C. (1987): Befahrung primärer Zinnvererzungen verschiedenartiger Genese in der Volksrepublik China. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe; Hannover
- Floyd, P. (2005): Risk assessment studies on targeted consumer applications of certain organotin compounds. Risk & Policy Analysts Limited; London
- Frank, H. (1991): Weißblechverpackungen: Umweltbelastungen bei der Produktion und Entsorgung. Abfall vermeiden. Institut für ökologisches Recycling (IföR) (Hg.)
- Giegrich, J. / Liebich, A. (2008): Indikatoren / Kennzahlen für den Rohstoffverbrauch im Rahmen der Nachhaltigkeitsdiskussion; Heidelberg; unveröffentlicht
- Graf, G. G. (2005): Tin, tin alloys and compounds; in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Weinheim: Wiley – VCH Verlag
- Habersatter, K. / Fecker, I. / Dall'Acqua, S. / Fawer, M. / Fallscheer, F. / Förster, R., Maillefer, C. / Ménard, M. / Reusser, L. / Som, C. / Stahel, U. / Zimmermann, P. (1998): Ökoinventare für Verpackungen. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL); Bern
- IMO [International Marine Organisation] (2009): Organisationsinformationen.
http://www.imo.org/conventions/mainframe.asp?topic_id=529 (19.08.2009)
- ITRI [International tin research institute] (2009): Firmeninformationen.
<http://www.itri.co.uk> (15.08.2009)

- Kuhn, K. J. (2005): PVC-Stabilisierung mit nachwachsenden Rohstoffen. Crompton Vinyl Additives; Lampertheim, Deutschland
- Müller, D. B. / Izard C. F. (2009): Challenges and opportunities for long-term tin resource management
- Nwaogu, T. A. / Zarogiannis, P. / Tuffnell, N. / Floyd, P. (2007): Impact Assessment of Potential Restrictions on the Marketing and Use of Certain Organotin Compounds. Risk & Policy Analysts; London
- Pfaender, H. G. (1997): Das Schott – Glaslexikon; Landsberg am Lech: mvg-Verlag
- ProBas [Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente] (2010): Datenbankabfrage der Datenbank ProBas;
<http://www.probas.umweltbundesamt.de/php/index.php> (09.11.2010)
- UBA [Umweltbundesamt] (2008): Aktualisierte Gemeinsame Stellungnahme Nr. 032/2008 des Umweltbundesamtes und des Bundesinstitutes für Risikobewertung (05.02.2008);
<http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/publikationen/organozinnverbindungen.pdf> (27.10.2009)
- Wichmann, H. / Sprenger, R. / Dettmer, F. T. / Schmidt-Nädler, C. / Bahadir, M. (2002): Wert- und Schadstoffpotentiale von elektronischen Bauteilen; in: Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15; Düsseldorf: Verlag C. H. Beck, 138 Seiten
- Wuppertal Institut (2003): Materialintensitäten von Materialien und Energieträgern im Überblick (MIT-Wertetabelle), Version 2 vom 28.10.2003;
http://www.wupperinst.org/info/entwd/index.html?beitrag_id=437&bid=169